

ALTERUNG VON CALCIUMSULFATPHASEN

Physiko-chemisch bedingte Feuchtaufnahme
und Einfluss auf die Reaktivität

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor-Ingenieur

an der Fakultät Bauingenieurwesen der
Bauhaus-Universität Weimar

vorgelegt von
Saskia Nowak
aus Lutherstadt Wittenberg

Gutachter: 1. Prof. Dr.-Ing. habil. Prof. e.h. mult. Dr. h.c. mult. J. Stark
2. Prof. Dr. rer. nat. habil. H.-U. Hummel
3. Prof. Dr. ès. sc. R. J. Flatt

Die öffentliche Disputation fand am 09.11.2012 in Weimar statt.

Alle Wahrheiten sind leicht zu verstehen,
sobald sie entdeckt sind.
Es geht darum,
sie zu entdecken.

[Galileo Galilei]

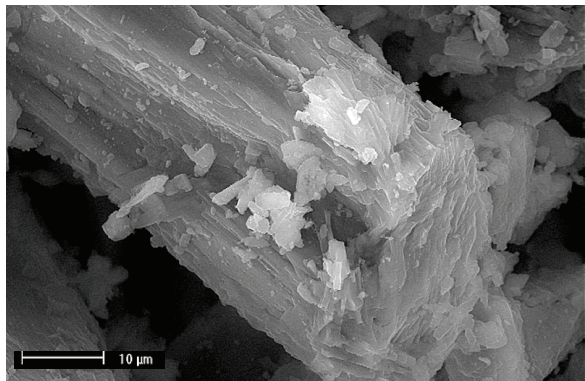
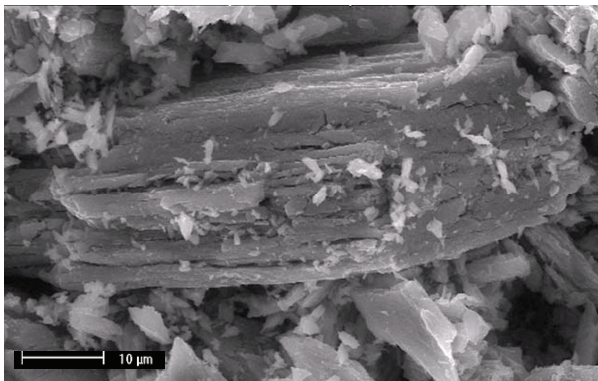


Abbildung: Calciumsulfatbindemittel-Partikel vor und nach einer künstlichen Alterung. li: zerklüftete Oberfläche eines trocken erbrannten Bindemittels, re: 90 d bei 98 % rel. LF gealtertes Alphaaldehydhydrat; ESEM-Aufnahmen (2000x): Dr. rer. nat. B. Möser, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Bauhaus-Universität Weimar 2005

Diese Dissertation kann als Druckversion bezogen werden über:

Bauhaus-Universität Weimar
F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde
Professur Werkstoffe des Bauens
Direktor: Prof. Dr.-Ing. Horst-Michael Ludwig

ISBN 978-3-00-041328-5

DANK

Diese Abhandlung ist während meiner wissenschaftlichen Tätigkeit am F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde der Bauhaus-Universität Weimar entstanden. Zu einem bedeutsamen Teil ist dies der Förderung des Projektes „Nanostrukturell bedingte Feuchteaufnahme von Calciumsulfatphasen“ durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) zu verdanken.

Besonderer Dank gilt meinem Mentor Herrn Dr. Fischer, der die Problematik und das wissenschaftliche Potenzial der Calciumsulfat-Alterung erkannt und das Vertrauen in mich gesetzt hat, ich würde die zugrundeliegenden Mechanismen aufdecken können. Darüber hinaus gilt mein Dank Herrn Prof. Stark, der keinen Zweifel an mir aufkommen ließ.

Ganz besonders dankbar bin ich für den fachlichen Austausch mit Herrn Dr. Müller, Herrn Dr. Kriegel, Herrn Dr. Freyburg, Herrn Dr. Adolphs, Herrn Dr. Bräu, Herrn Dr. Kletti, Herrn Prof. Usharov-Marshak, Herrn Prof. Hummel, Frau Prof. Dimmig-Osburg, Herrn Doz. Sopov, Herrn Rückriem, Frau Marschetzky, Herrn Posern, Frau Thurm, Herrn PD Dr.-habil. Bellmann, Frau Erfurt und Frau Pedigk. Eine große Hilfe waren mir Frau Berg, Herr Ostradecký, Frau Peisker, Frau David, Frau Kayser, Herr Dr. Naderi, Frau Krieg, Frau Weickert, Frau Pettkus, Frau Michalke, Herr Dr. Möser, Frau Schmiedel, Frau Saalfeld, Frau Stark und Herr Erfurt.

Frau Becker danke ich für die Durchsicht der Arbeit.

Größter Dank gilt natürlich meiner Familie und den Freunden, deren Bestärkung von unschätzbarem Wert war und denen ich diese Arbeit von Herzen widme.

INHALTSVERZEICHNIS

| | |
|--|-----------|
| Einleitung..... | 1 |
| 1 Stand der Forschung..... | 2 |
| 1.1 Allgemeines | 2 |
| 1.2 Die Calciumsulfatphasen | 2 |
| 1.2.1 Allgemeines zur Charakterisierung | 2 |
| 1.2.2 Entstehung abbindefähiger Calciumsulfatphasen/ Dehydratation | 2 |
| 1.2.3 Calciumsulfatdihydrat | 3 |
| 1.2.4 Die Formen des Calciumsulfathalhydrates | 5 |
| 1.2.5 Der hygroskopische Anhydrit III (löslicher Anhydrit)..... | 8 |
| 1.2.6 Der schwer- bis unlösliche Anhydrit (Anhydrit II _s , Anhydrit II _u) | 9 |
| 1.3 Abbindeverhalten | 10 |
| 1.3.1 Hydratation, Kristallisation | 10 |
| 1.3.2 Lösungsverhalten | 12 |
| 1.4 Alterung von Calciumsulfaten | 13 |
| 1.5 Spezielle Partikeleigenschaften..... | 16 |
| 1.5.1 Korngröße, spezifische Oberfläche, Porosität und aktive Zentren | 16 |
| 1.5.2 Oberflächenenergie und Bindungsvermögen | 17 |
| 1.5.3 Zur Adsorption und Kondensation | 20 |
| 2 Material und Untersuchungsmethoden..... | 23 |
| 2.1 Verwendetes Material und Messreihen | 23 |
| 2.1.1 Herstellung, Material, Zielstellung und Untersuchungsmethoden der Messreihen | 23 |
| 2.2 Gravimetrische Phasenanalyse (nass-chemische Phasenanalyse)..... | 26 |
| 2.3 Phasenanalyse und Mikrostrukturanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveld-Verfeinerung | 26 |
| 2.4 Differenzialthermoanalyse (DTA, TG; DSC) | 29 |
| 2.5 Partikelgrößenverteilung mittels Lasergranulometrie | 29 |
| 2.6 Spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung..... | 30 |
| 2.6.1 Spezifische Oberfläche nach BLAINE | 30 |
| 2.6.2 Spezifische Oberfläche nach BET | 30 |
| 2.6.3 Porenradienverteilung nach BJH | 32 |
| 2.7 Messung der Oberflächenenergien..... | 33 |
| 2.7.1 Allgemeines | 33 |
| 2.7.2 Inverse Gaschromatographie | 33 |
| 2.8 Differenzialkalorimetrie | 35 |
| 2.9 Konduktometrie..... | 36 |
| 3 Ergebnisse – Feuchteaufnahme | 38 |
| 3.1 Ziel der Untersuchungen..... | 38 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 3.2 | <i>Einflussgrößen auf die Feuchtaufnahme</i> | 38 |
| 3.2.1 | Allgemeines | 38 |
| 3.2.2 | Relative Luftfeuchtigkeit | 39 |
| 3.2.3 | Gleichgewichtsfeuchte | 42 |
| 3.2.4 | Phasenzusammensetzung | 44 |
| 3.2.5 | Spezifische Oberfläche und Oberflächenenergie | 48 |
| 3.2.6 | Schlussfolgerungen zur Feuchtaufnahme | 60 |
| 3.3 | <i>Physikalisch unterschiedlich stark gebundenes Wasser</i> | 62 |
| 3.3.1 | Herangehensweise | 62 |
| 3.3.2 | Freie Feuchte - Einflussgrößen | 63 |
| 3.3.3 | Stärker adsorptiv gebundenes Wasser | 65 |
| 3.4 | <i>Alterungsdihydrat</i> | 68 |
| 3.5 | <i>Zusammenfassung Feuchtaufnahme</i> | 71 |
| 3.5.1 | Hierarchie der Feuchtaufnahme | 71 |
| 3.5.2 | Partikelreaktivität | 73 |
| 3.5.3 | Schlussfolgerungen und Wertung der Einflussgrößen der Feuchtaufnahme | 74 |
| 4 | <i>Ergebnisse – Reaktivität</i> | 76 |
| 4.1 | <i>Ziel der Untersuchungen</i> | 76 |
| 4.2 | <i>Thermodynamik</i> | 77 |
| 4.3 | <i>Hydratationsverhalten in Abhängigkeit von thermischer Beanspruchung und Alterung</i> | 80 |
| 4.3.1 | Ziel der Untersuchungen | 80 |
| 4.3.2 | Halbhydrat | 82 |
| 4.3.3 | Anhydrit III | 91 |
| 4.3.4 | Anhydrit II | 101 |
| 4.4 | <i>Lösungsverhalten in Abhängigkeit von thermischer Beanspruchung und Alterung</i> | 105 |
| 4.4.1 | Ziel der Untersuchungen | 105 |
| 4.4.2 | Lösungsverhalten von Halbhydrat | 105 |
| 4.5 | <i>Zusammenfassung Reaktivität</i> | 114 |
| 5 | <i>Zusammenfassung</i> | 116 |
| 6 | <i>Literaturverzeichnis</i> | 120 |
| 7 | <i>Ehrenwörtliche Erklärung</i> | 128 |
| | Abbildungsverzeichnis | 129 |
| | Tabellenverzeichnis | 133 |
| 8 | <i>Anlagen</i> | 134 |

Einleitung

Calciumsulfatbindemittel finden zum Beispiel als Stuckgips in der Gips-Bauplattenproduktion, als Baugips, Anhydrit-Fließestrich, Modell- und medizinischer Gips oder als Putz- und Spachtelsystem eine breite Anwendung. Allen ist gemein, dass es während der Verwendung immer wieder zu maßgeblichen Veränderungen der Verarbeitungseigenschaften kommt, die sich negativ auf die Qualität des Endproduktes auswirken können. Die häufige Ursache solcher Qualitätsschwankungen ist in ihrer charakteristischen Neigung zur Feuchteaufnahme zu suchen. Diese Wechselwirkungen der Bindemittel mit der Luftfeuchtigkeit werden als Alterung bezeichnet. Das Alterungsverhalten ist je nach Herstellungsbedingungen und den daraus folgenden Eigenschaften des Bindemittels spezifisch. Es führt zur Veränderung von Wasseranspruch, Lösungs- und Hydratationsverhalten. Dies schlägt sich direkt in technologisch relevanten Parametern wie den Versteifungszeiten, der Festigkeitsentwicklung bis hin zur Wirksamkeit von Additiven nieder.

Die Bindemittleigenschaften betreffend fehlt bislang eine gezielte Betrachtung des wechselseitigen Einflusses aller vorhandenen Calciumsulfatphasen, obwohl beim trockenen Brand praktisch immer ein Multiphasensystem vorliegt. Ein herkömmlicher, industriell hergestellter Stuckgips kann neben Betahalbhydrat bekanntlich merkliche Mengen an Anhydrit III, oft auch geringe Anteile an Anhydrit II und sogar Dihydrat enthalten. Die große Streubreite der Eigenschaften von Stuckgips bzw. dessen Hauptbestandteil Betahalbhydrat gibt Anlass, den Schwerpunkt der Untersuchung auf den Niederbranntbereich zu legen.

Umfang und Unberechenbarkeit der Eigenschaften sind jedoch nicht allein chemisch zu begründen. Es bedarf im Hinblick auf die alterungsbedingten Veränderungen Erklärungen, die neben den rein chemischen Umwandlungsvorgängen von Anhydrit III in Halbhydrat und der Dihydratbildung außerdem Einflussgrößen berücksichtigt, die sich auf Vorgänge wie Benetzung, Diffusion und Ausheilung des Kristallgitters auswirken. Daher ist es notwendig, auch physikalische und physiko-chemische Vorgänge in die Betrachtungen einzubeziehen.

Ereignisse wie Adsorption, Kapillarkondensation, Phasenausscheidung und Kristallitwachstum verdeutlichen, dass sich die Besonderheiten von Calciumsulfatbindemitteln speziell im nanostrukturellen Bereich äußern. Bei den Bindemitteln handelt es sich um ein pulverförmiges Material, welches teilweise dominante Grenzflächenkräfte zeigt. Deutlich äußert sich dies an Feinstanteilen infolge intensiver Mahlung oder Kornzerfallsneigung. Ebenso sind Kristallisationskeime, Partikelporosität, Kristallite und die Hydratation in multimolekularer Wasserschicht unter Beachtung ihrer physiko-chemischen Eigenheiten zu sehen.

Aus diesen Gründen liegt der Kern der Arbeit in der Betrachtung der Reaktivität der CaSO_4 -Phasen innerhalb von Multiphasensystemen sowie der detaillierten Analyse der einzelnen Einflussgrößen und ihren spezifischen Auswirkungen einer voranschreitenden Alterung. Nur so ist der komplexe Vorgang der Alterung zu klären. Anhand der gewonnenen Erkenntnisse besteht die Möglichkeit, die positiven Folgen der Alterung nutzbar zu machen. In diesem Sinne kann eine definierte, künstliche Alterung eine weitgehende Stabilisierung der Bindemittel bewirken, so dass eine gleichmäßige Produktqualität gesichert ist.

1 Stand der Forschung

1.1 Allgemeines

Ein wesentlicher Aspekt der vorliegenden Arbeit besteht darin, die Calciumsulfate nicht nur hinsichtlich der Chemie und Kristallographie der einzelnen Mineralphasen zu betrachten, sondern darüber hinaus zu berücksichtigen, dass Calciumsulfatbindemittel aus Partikeln bestehen. Die hieraus resultierende Notwendigkeit, der speziellen Oberflächencharakteristik besondere Aufmerksamkeit zu widmen, ist im Hinblick auf die Alterung von Calciumsulfaten von essentieller Bedeutung. Aus diesem Grund sind nicht nur die chemischen Reaktionen im Calciumsulfatsystem darzustellen, sondern auch physiko-chemische Vorgänge wie Adsorption und Kapillarkondensation mit den granulometrischen Besonderheiten von Calciumsulfatphasen in Zusammenhang zu bringen.

1.2 Die Calciumsulfatphasen

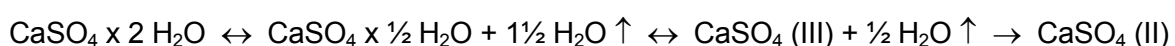
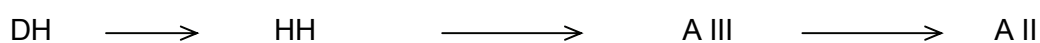
1.2.1 Allgemeines zur Charakterisierung

Die Betrachtung der Kristallchemie der CaSO_4 -Phasen ist insbesondere im Unterschied zu den im nachfolgenden Abschnitt behandelten Oberflächeneigenschaften und dimensionsbedingten Einflüssen auf den Reaktionsablauf (Kap. 4) wichtig. Wesentliche Parameter sind hierbei der Aufbau des Kristallgitters (Art und Anordnung der Atome und Molekülgruppen) und wie bereitwillig Phasenübergänge eingegangen werden. Als wesentliches Kriterium für die Reaktivität sind Gitterstörungen [EIPeltauer 1958, Lehmann 1966, Nowak 2004, 2004, 2007] und Größe der Kristallite [METHA] zu sehen. Außerdem soll aufgezeigt werden, dass ein Kontext zwischen den jeweiligen Entstehungsbedingungen und den Eigenschaften der vorangegangenen Phase besteht.

1.2.2 Entstehung abbindefähiger Calciumsulfatphasen/ Dehydratation

Durch die Entwässerung von Dihydrat (Gips) bilden sich nacheinander die abbindefähigen Calciumsulfatphasen Halbhydrat, Anhydrit III und Anhydrit II. Entsprechend seiner Herkunft beeinflussen Nebenbestandteile, Zusammensetzung und Aufbereitung des Gipses die Eigenschaften des Bindemittels.

Die vollständige Dehydratation findet gewöhnlich immer über die Teilentwässerung zum Halbhydrat statt. Bei sehr hohen Wasserdampfdrücken wird auch ein direkter Übergang zum Anhydrit II beobachtet [KURPIERS, LEHMANN 1969]. Als erste wasserfreie Phase entsteht der wenig stabile Anhydrit III, welcher gewissermaßen sofort in den wesentlich stabileren Anhydrit II umkristallisiert. Bis auf die Entstehung von Anhydrit II sind alle Dehydratationsreaktionen vollständig reversibel. Aus Anhydrit II kann in der Umkehrreaktion nur Dihydrat entstehen.



Sowohl Dehydratation als auch Kristallisation können als heterogene Festkörperreaktionen gelten. Daher wird es von mehreren Autoren [LEHMANN 1974, MALLON, GOMES] kritisch betrachtet, kinetische Parameter, wie Aktivierungsenergie, Reaktionsordnung und Geschwindigkeitskonstante anzugeben. Doch bereits die qualitative Beurteilung der Kinetik der Reaktionsmechanismen hinsichtlich markanter Punkte (Zeit, Umsatz, Geschwindigkeit) liefert sichere Aussagen [ALSFASSER ET AL.]. Die Festkörperreaktion äußert sich beim trockenen Brand in einer pseudomorphen Umwandlung des Dihydratkorns in seine Entwässerungsprodukte, so dass die Kornform weitgehend erhalten bleibt. Nach JORDAN zersetzt sich das Dehydratationsprodukt an der Dihydratoberfläche in nanometergroße Teilchen ohne einen morphologisch erkennbaren Übergang. Entsprechend der Korngröße kommt es während des Brennens zu einem heterogenen Kornaufbau. Hierbei zeigt die Randzone des Partikels den größten Dehydrationsfortschritt, welcher zum Inneren des Partikels hin abnimmt. So ist es möglich, dass sich im Kern noch Anteile von Dihydrat befinden, während Bereiche der Kornoberfläche bereits vollständig entwässert und zu Anhydrit II umgewandelt sind. Den Hauptbestandteil solcher Partikel bildet Betahalbhydrat. Dieser dimensionsabhängige Brennfortschritt wird beispielsweise bei der Herstellung von Putzgipsbindern mit Hilfe des Rostbandverfahrens genutzt. Die Binder sollen näherungsweise zu gleichen Anteilen aus Betahalbhydrat und Anhydrit II bestehen. Abbildung 1 zeigt dies schematisch an einem Beispiel.

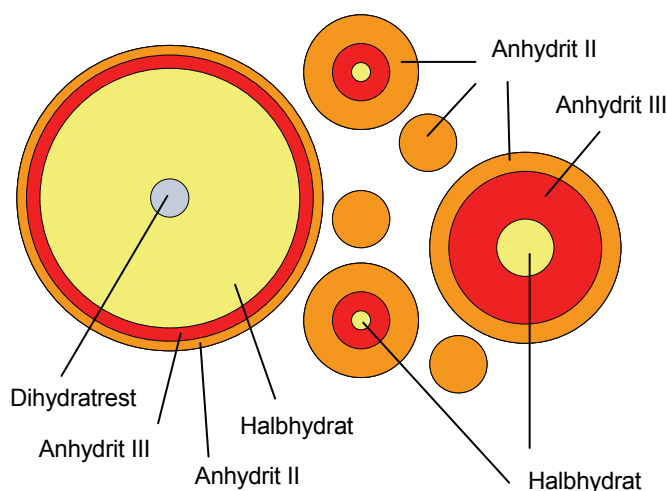


Abb. 1: Partikelschalenmodell schematisch, heterogener Kornaufbau in Abhängigkeit von der Korngröße

1.2.3 Calciumsulfatdihydrat

Calciumsulfatdihydrat dient in Form von aufbereitetem Naturgips, REA-Gips oder Chemiegips (z.B. Zitronensäuregips) als Ausgangsstoff für die Herstellung der Calciumsulfatbindemittel. Dihydrat bzw. Gips ist sowohl Rohstoff als auch Reaktionsprodukt und bildet den Hauptbestandteil der Gipsbauteile. Außerdem ist Dihydrat ein Produkt der Alterung [BOROS; FISCHER 2003, NOWAK 2004, 2004, WAGNER], das infolge Lagerung von abbindefähigen Calciumsulfaten bei hoher Luftfeuchtigkeit entsteht. Dihydrat ist unterhalb von 40 °C [KELLY ET AL.; BABUŠKIN 1986] bzw. 42 °C [AUTORENKOLLEKTIV, SEIDEL ET AL.; WIRSCHING 1966] stabil. Seine Entwässerung ist vom Wasserdampfdruck abhängig [DINSDALE, OEZEL]. Laut DINSDALE setzt die Dehydratation in trockener Luft ab 45 °C, in Satttdampf ab 100 °C und bei normaler Feuchte ab 75 °C ein.

Die Kristallstruktur von Dihydrat besteht aus Doppelschichten von CaO_8 -Polyedern. Dazwischen bilden Wassermoleküle eine Doppellage. Sauerstoff verbindet die SO_4 -Tetraeder mit den Wassermolekülen [OETZEL]. Hierdurch ist die Wasserstoffbrückenbindung [HUMMEL 2000] des Kristallwassers im Vergleich zu Halbhydrat relativ stark. Die Bindung in 010-Richtung ist vergleichsweise schwach. So manifestieren sich 99 % der gesamten Gitterenergie innerhalb der 020-Ebene [FOLLNER].

Der stöchiometrische Kristallwassergehalt beträgt 20,92 %. Gips kristallisiert monoklin-prismatisch (Kristallklasse 2/m [BAETZNER] und ist der Raumgruppe C2/c (Hermann/Mauguin C12/c1) bzw. aufgrund gleicher Symmetrie I2/a zuzuordnen. Da der Kristall entlang der c-Achse monoklin ist, kommt es bei der Zerkleinerung der Kristalle zunehmend zu ausgeprägten Textureffekten. Diese wirken sich negativ auf die Intensität der Bragg-Reflexe der 0k0- und 0k1-Flächen bei der Röntgenpulverdiffraktometrie aus [OETZEL]. Zu einem auffälligen Orientierungseffekt kommt es auch nach der Dehydratation, da die CaSO_4 -Ketten durch ihre Tetraederstruktur zum größten Teil erhalten bleiben (Abb. 2) [BASALLA].

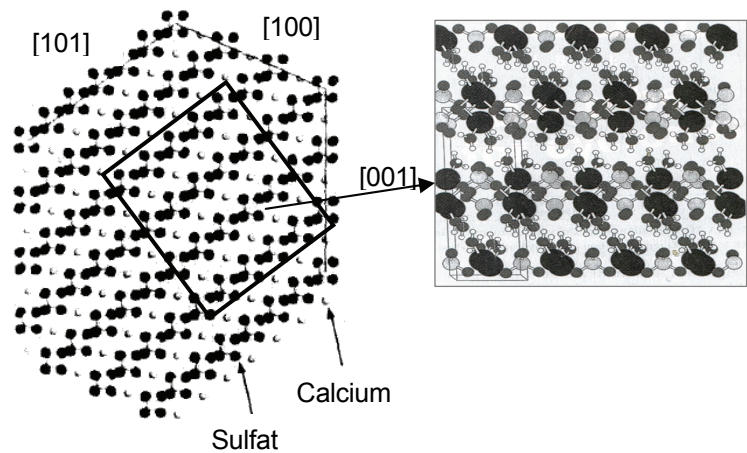


Abb. 2: Strukturmodell Dihydrat [FOLLNER]; Detail nach HUMMEL 2000

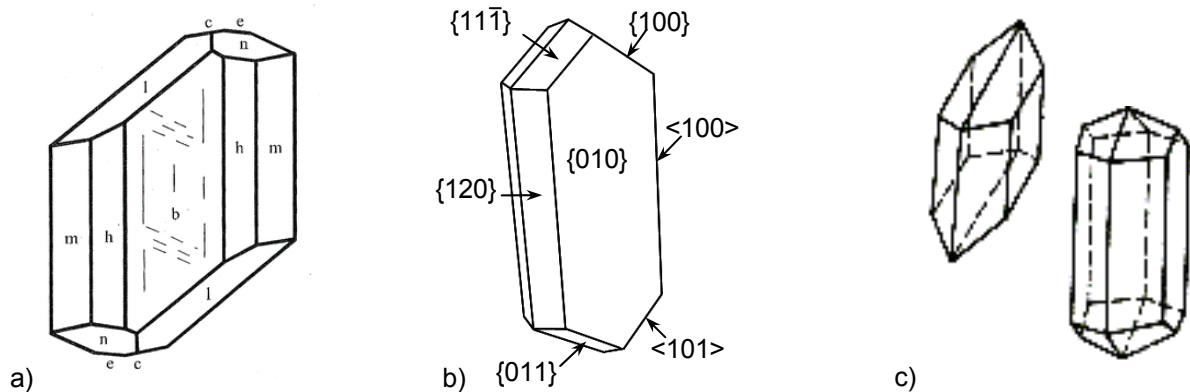


Abb. 3 a, b, c: die wichtigsten Kristallflächen von Dihydrat a) nach RAMDOHR in BAETZNER; b) nach BOSBACH 1996, c) weitere Kristallhabiten nach RÖSLER 1991

Gips zeichnet sich durch eine perfekte Spaltbarkeit in seiner Wachstumsrichtung 010-Richtung aus. Seine tafelig flächigen, prismatischen oder nadelförmigen Kristalle bilden, wie in Abb. 4 zu sehen ist, übereinandergeschichtet [HUMMEL 2000, OETZEL, SCHWIETE] Aggregate bzw. Partikel (mosaic crystals [FOLLNER]).

Die meist nadelförmige Morphologie von Gipskristallen erklärt sich aus dem Schicht-um-Schicht-Wachstum (Abb. 5), dessen Geschwindigkeit anisotrop ist. Die Bausteine werden bevorzugt an monomolekularen Stufen (Abb. 6) angelagert. Hierbei wandern [101]-Stufen schneller als [001]- und [100]-Stufen. Der Grad der Übersättigung entscheidet, ob die Oberflächenreaktion oder die Volumendiffusion Auflösung und Wachstum dominieren und wirkt sich damit direkt proportional auf die Reaktionsgeschwindigkeit aus. [BOSBACH 1993]

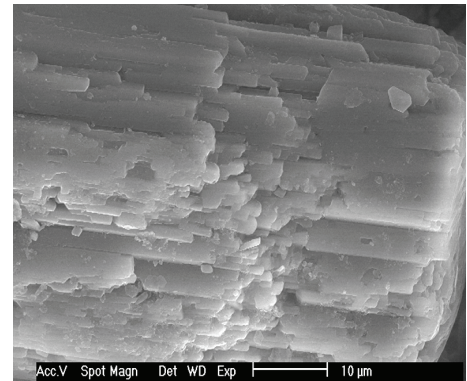


Abb. 4: REA-Dihydrat aus übereinander gestapelten Platten, sichtbare Textur



Abb. 5: Auflösung der Fläche (010) von Gips in untersättigter CaSO_4 -Lösung (9,8 mmol/l). Stufenbildung entlang [001]. (Bildausschnitt je 7000 x 7000 nm) [BOSBACH]

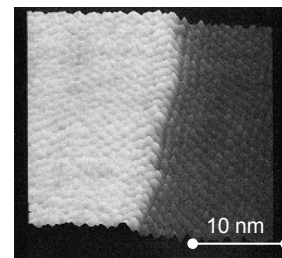


Abb. 6: SFM-Aufnahme, DH-Fläche (010) in gesättigter Lsg. Jede Erhöhung zeigt einen SO_4^{2-} -Tetraeder [FINOT]

1.2.4 Die Formen des Calciumsulfathalhydrates

Allgemeines

Auch Halbhydrat ist monoklin. Aus thermodynamischer Sicht entsteht es ab 97 °C [KELLEY ET AL., KRUIS] durch Teilentwässerung des Dihydrates. Dabei kommt es zum massiven Umbau des Kristallgitters. Der stöchiometrische Kristallwassergehalt von 6,21 % befindet sich in Kanälen, welche durch hexagonal angeordnete Ketten von CaO_8 -Polyedern und SO_4 -Tetraedern gebildet werden. Die Symmetrie von Halbhydrat ist pseudo-hexagonal. Es kommt nur selten als Mineral Bassanit in der Natur vor. Als technisches Produkt wird es in großen Mengen hergestellt und bildet den Hauptbestandteil vieler Calciumsulfatbindemittel.

Zum Subhydrat

Die Ähnlichkeit zwischen Halbhydrat und Anhydrit III rechtfertigt die Diskussion um weitere Besetzungen der H_2O -Moleküle innerhalb der Kanalstruktur. Bereits KELLEY ET AL. stellen überstöchiometrisches Wasser im Halbhydrat fest und schließen hierbei auf eine feste Lösung. Nach LEHMANN ET AL. (1966) befindet sich das überstöchiometrische Wasser teilweise in den Hohlkanälen und teilweise adsorbiert an der Oberfläche. Laut BALL ET AL. (1969, 1970) absorbieren Mikroporen im Bereich von 2...20 nm Wasser, wodurch die Aktivierungsenergie der Halbhydrat-Entwässerung steigt.

Bis auf das sogenannte 0,58- bzw. 0,6-Hydrat konnte die Existenz von Hydraten mit größerem H₂O-Gehalt widerlegt werden. Nach OETZEL geht die Halbhydrat \leftrightarrow Subhydrat –Umwandlung bereits 1 °C oberhalb deren Gleichgewichtstemperatur mit einer hohen Kinetik einher. Demnach müsste die Umwandlung spontaner als die Reaktion Halbhydrat \leftrightarrow A III erfolgen. Er beobachtet, wie auch BEZOU ET AL., KUZEL ET AL. (1987-2) und PASCHKE (2009) bei 49,38 ° eine Aufspaltung des Röntgenreflexes während der Umwandlung in Halbhydrat. Dies gilt als einziges Indiz für die Entstehung von Subhydrat (SH). Somit erfolgt die Unterscheidung zum 0,6-Hydrat gewöhnlich im Winkelbereich 2θ 48,8-50,0 [BEZOU ET AL., KUZEL 1987-2, OETZEL, VOIGTLÄNDER]. Fragwürdig erscheint, dass hierbei unterschiedliche Zellengrößen der Elementarzelle sowie eine simultane Anpassung des Besetzungsfaktors (0,875 [BEZOU 1991, 1995]) verwendet werden, damit ein 0,6-Hydrat erhalten wird. Untersuchungen zu den Phasengrenzen DH-HH-A III und SH in Abhängigkeit von Temperatur und Feuchte haben ergeben, dass Subhydrat ausschließlich durch Rehydratation von Halbhydrat und niemals infolge der Dehydratation von Dihydrat Ergebnisse liefert. In diesem Zusammenhang schließt OETZEL eine Koexistenz von Dihydrat und Subhydrat aus.

Mehrere Autoren lehnen eine mögliche Existenz des Subhydrates vollkommen ab. Demnach erscheint eine „topotaktische Beladung“ (vollständig reversibel) der Kanäle mit Wassermolekülen als Gastphase [KUZEL 1987-2; ABRIEL 1993] nicht möglich. Die Kristallgitterkanäle mit einem Durchmesser von 0,4 bis 0,45 nm [HUMMEL 2000, VOIGTLÄNDER] erlauben keinen oberflächengeteuerten Vorgang. Hier wäre nur eine chemische Bindung bzw. im Fall einer mikroporösen Struktur eine Chemisorption möglich. Eine zeolithische Adsorption in den Kristallkanälen wurde bereits mehrfach widerlegt. Auch Versuche, andere Moleküle (D₂O, Methanol) im A III-Gitter unterzubringen, sind weitgehend gescheitert [GOTO; VOIGTLÄNDER]. Auch nach LAGER ET AL. ist die Aufnahmefähigkeit der Strukturkanäle mit 0,5 H₂O erschöpft und überstöchiometrisches Kristallwasser durch Oberflächenadsorption oder Flüssigkeitseinschlüsse vorgetäuscht. Allein die erforderliche Nähe der H₂O-Moleküle bei höherer Besetzung als 0,5 (OW1-OW2 = 0,58 nm; OW2-OW2 = 0,4 nm [HUMMEL 2000]) führt zu einer erheblichen elektrostatischen Abstoßung. Bereits bei einer Besetzung von 0,6 sind die Moleküle nur etwa 0,2 nm [VOIGTLÄNDER] (OW1-OW2 = 0,242 nm [HUMMEL 2000]) voneinander entfernt. Jedoch beträgt schon der Van-der-Waals-Radius von H₂O 0,24 nm.

BRÄU führt die Splitbesetzung in den Kanälen auf eine übersehene Zwillingsbildung zurück. Er schlägt vor, die Verfeinerung eines Sechslings in Form einer Dopplung von einem Drilling durchzuführen. Als Ursache für die Verzwillingung muss die hohe (trigonale) Pseudosymmetrie der Halbhydrat-Struktur angesehen werden [ABRIEL 1993, NESPER]. Obgleich alte Strukturdateien eine gute Anpassung in der Pulverdiffraktometrie erreichen, ist die verbesserte Verfeinerung insofern unverzichtbar, da es keine weitere Besetzung der Kanäle zulässt [BRÄU].

Unterscheidung der Alpha- und Betaform

Seit KELLEY ET AL. (1941) ist bekannt, dass Calciumsulfathalbhydrat in zwei unterschiedlichen Formen auftritt. Dabei handelt es sich um Alpha- und Betahalbhydrat. Sie sind kristallographisch nicht voneinander zu unterscheiden, so dass der häufig gewählte Begriff Modifikation nicht korrekt ist. Vielmehr handelt es sich um Varietäten.

Tab. 1: Unterschiede zwischen Beta- und Alphahalbhydrat

| Alphahalbhydrat | Betahalbhydrat |
|---|---|
| Unterschiede in ihrer Feinheit, der Kornform und spezifischen Oberfläche | |
| | größere Oberfläche [9; 13; 23], kleinere Teilchen [18; 23] |
| Unterschiede im Kristall (Kristallgitter, -größe, -form) | |
| große Kristallite [18; 22], Kristalle gut ausgebildet, kompakt [18; 22], aus Einzelkristallen bzw. Kristalliten [3], große, idiomorphe, hexagonale o. pseudo-hexagonale Kristalle [9] | flockig, kryptokristallin, Zusammenballung kryptokristalliner Einzelteilchen [18], kleine Kristallite [18; 22], Betaaggregate durch Betakristallite aufgebaut [18], Konglomerat aller kleinster α -HH-Kriställchen [3], kleinere Kristallitgröße einziger Unterschied zw. Alpha u. Beta [15] |
| | höhere Oberflächenaktivität der Kristalle [18] |
| | starke Gitterstörungen [2; 12], unvollkommen kristallisiert ohne scharfe Konturen (REM) [12] |
| geringere Intensitäten der Röntgenreflexe infolge Reflexion an Prismenebene parallel zur c-Achse [18] | höhere Intensitäten der Röntgenreflexe infolge Reflexion an Basalebenen (kleine Abschnitte auf c-Achse [18]) |
| Unterschied aufgrund verschiedener Kristallisationsvorgänge | |
| inkohärentes Wachstum aus Dihydrat [6] | kohärentes Wachstum führt zu höheren Oberflächenenergien durch schnelleres Wachstum [6] |
| Unterscheidung anhand ihrer Hydratationsenthalpie bzw. -wärme | |
| 100 und 118 J/g [1, 2, 4, 10] | 111 bis 134 J/g [1, 2, 4, 5, 7, 8, 10, 17, 19, 20, 23] |
| | alle mgl. Übergänge [2; 10, 13] |
| Unterschied in Reaktionskinetik | |
| | andere Ordnungszustände [9], β -Formen sind aktive Zustände der α -Formen [11] |
| | höhere Reaktionsgeschwindigkeit aufgrund feinteiliger und stark fehlgeordneter Form [15] |
| einfacher Peak bei Entwässerung [14; 16; 18], deutlicher, spitzer exothermer Peak der A III-Umwandlung in A II schließt sich direkt an endothermen Halbhydratpeak der DTA-Kurve [18] | Doppelpeak bei Entwässerung [14; 16; 18], langgezogener, oft schlecht aufzulösender exothermer Peak der A III-Umwandlung in A II deutlich später als endothermer Halbhydratpeak der DTA-Kurve [18] |
| einfache Entwässerung, diffusionsgesteuert [21] | |
| Unterschiede im überstöchiometrischen Wasser | |
| andere Menge [13], 0-1,79 % [14] | stets höhere Wassergehalte bei gleichem Wasserdampfpartialdruck [9], 0-5,79 % [14] |
| Wasserbedarf und Festigkeiten der Hydratationsprodukte | |
| Einstreumenge : 230...250 g/100 ml [18] | Einstreumenge : 130...170 g/100 ml [18] |
| Höhere Biege- und Druckfestigkeit [18] | |

| | | |
|------------------------------|---------------------------|----------------------------------|
| LITERATURQUELLEN | [9] KUZEL | [18] METHA |
| [1] BABUŠKIN (1965, 1986) | [10] KUNTZE, METHA | [19] MSCHEDLOV-PETROSSIAN (1969) |
| [2] EIPeltauer (1956) | [11] KUZEL, HAUNER (1987) | [20] NOWAK (2003, 2004) |
| [3] EIPeltauer, LEHM. (1973) | [12] KRÖNERT (1972) | [21] OETZEL |
| [4] FERRONSKOI (2004) | [13] KRUIS, SPÄTH | [22] RIEKE DISS |
| [5] FISCHER (2006) | [14] LEHM., HOLLAND | [23] WIRSCHING (1966) |
| [6] FOWLER, HOWELL | [15] LEHM, METHA (1973) | |
| [7] HENNING (1984) | [16] LEHM., RIEKE | |
| [8] KELLY (1941) | [17] MATSUDA (1982) | |

Die Unterschiede sind nicht eindeutig quantifizierbar und hängen insbesondere vom jeweiligen Herstellungsprozess, dem Alter und der Feinheit ab. Beide Formen sind bestenfalls als Grenzfälle zu betrachten, da alle Übergangsformen möglich sind. In Tabelle 1 sind ihre wesentlichen Unterschiede aus der Fülle der von Autoren dargestellten Charakteristika zusammengefasst.

Während Betahalbhydrat pseudomorph in Form der Körnung des Ausgangsmaterials kristallisiert, kommt es bei der Entstehung von Alphahalbhydrat zur nahezu vollständigen Umlösung in einen relativ gut ausgebildeten Kristall. Er entsteht bei hohem Wasserdampfpartialdruck aus Dihydrat, z.B. über 45 °C in Säuren oder Salzlösungen oder über 97 °C unter Druck in Wasser [AUTORENKOLLEKTIV]. Hierdurch weist Alphahalbhydrat bei vergleichbarer Körnung deutlich größere Kristallite auf. Alphahalbhydrat besitzt eine höhere Dichte und geringere Löslichkeit in Wasser [LEHMANN 1966]. Diese wird auf eine geringere spezifische Oberfläche [HAUBERT] und fehlende Gitterstörungen [EIPeltauer 1975] zurückgeführt. Außerdem sind Unterschiede in den physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie Dichte, Hydratations- und Lösungswärme, Lösungsgeschwindigkeit sowie in ihren technologischen Eigenschaften, wie Wasserbedarf und Festigkeit anhand ihrer Kristallitgröße [LEHMANN 1973] sowie Oberflächenwerte [METHA, ULLMANN] abzuleiten. Ihr unterschiedlicher Energieinhalt wirkt sich auf Reaktionsgeschwindigkeit und Hydratationswärmemenge aus [LEHMANN 1966].

Betalbhydrat (Stuckgips) entsteht unter trockenen Brennbedingungen. Diese äußerst reaktive Halbhydratform stellt eine Zusammenballung kryptokristalliner Einzelteile dar und ist stark fehlgeordnet. Bei genügend feiner Aufmahlung der vormals großen Alphahalbhydratkristalle werden die charakteristischen Eigenschaften von Betahalbhydrat erzielt.

1.2.5 Der hygroscopische Anhydrit III (löslicher Anhydrit)

Anhydrit III entsteht durch vollständige Entwässerung der Kristallwasserkanäle von Halbhydrat oberhalb von 100 °C [BALLIRANO 2009, FREYER 2003]. Die Kanalstruktur, welche durch die Ketten aneinandergereihter Ca-Atome und SO_4 -Gruppen entlang der c-Achse gebildet werden, bleibt dabei erhalten [ABRIEL, FLÖRKE, LAGER ET AL.]. Diese Nanoröhren (nano tubes) sind bis auf eine eventuell geringfügige Besetzung ($\text{CaSO}_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ mit $n = 0 \dots 0,3$ [HUMMEL 2000]) über den Wasserdampfpartialdruck der Atmosphäre nahezu unbesetzt. Bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit wandelt sich Anhydrit III spontan ohne signifikanten Gitterumbau zu Halbhydrat um [BALLIRANO, LEHMANN 1969, MCCONNELL]. Dieser Vorgang ist vollständig reversibel und erfolgt ohne Auflösung [D'ANS]. Der Transport der Wassermoleküle aus der Luft in die 0,4 bis 0,45 nm weiten Hohlkanälen des CaSO_4 -Gerüsts verläuft weitgehend diffusionsgesteuert [LEHMANN 1974; MURAT], ohne dass flüssiges Wasser oder Lösungsvorgänge nötig sind. Die Aktivierungsenergie für die Be- und Entladung der Kanäle beim Übergang von Halbhydrat ist sehr gering

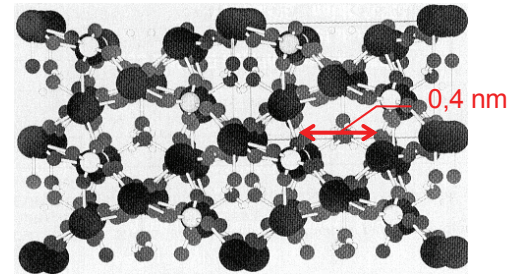


Abb. 7: Strukturmodell Halbhydrat [HUMMEL 2000]

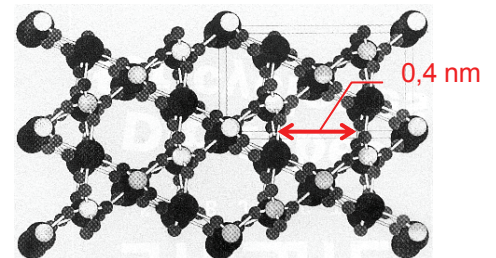


Abb. 8: Strukturmodell Anhydrit III mit Nanoröhren (\varnothing 0,3...0,45 nm) [HUMMEL 2000]

[McCONNELL, BALLIRANO, VOIGTLÄNDER]. Die Wassermoleküle, die bei der Hydratbildung in diese Kanäle eindringen, zwingen dem Gitter Verdrehungen und Verrückungen auf. Dadurch verursachen sie bei gleicher Struktur die Unterschiede in den Kristallgittersystemen von Anhydrit III und Halbhydrat und sind kristallographisch eindeutig voneinander zu differenzieren. [FRIK, LEHMANN 1966, BALLIRANO 2001 UND 2009]

LEHMANN ET AL. (1973) unterscheiden die drei Grenzfälle β -Anhydrit III, β -Anhydrit III' und α -Anhydrit III. Hierbei entspricht β -Anhydrit III' einem im Vakuum unterhalb von 100 °C direkt aus Dihydrat entstandenem A III [KURPIERS], dessen Existenz umstritten ist. α -Anhydrit III wird aus Alphahalbhydrat bei 50 °C im Vakuum oder 100 °C in normaler Atmosphäre erhalten. Aufgrund der marginalen Strukturänderung beim Übergang von Halbhydrat in Anhydrit III erscheint eine Unterscheidung zwischen einer Alpha- und einer Betamodifikation von Anhydrit III plausibel [KUZZEL ET AL.]. Die Unterschiede sind mit denen von Alpha- und Betahalbhydrat vergleichbar [METHA]. In diesem Zusammenhang ist auch die Abhängigkeit der Umwandlung von A III in A II vom Wasserdampfdruck [BACHIORRINI 1975, OETZEL] zu sehen. Dies ist thermodynamisch nicht zu erklären. Hier wirkt sich die unterschiedliche Kinetik der Alpha- und Betaform nachhaltig aus und macht die Auswirkungen der jeweiligen Vorgeschichte der Proben deutlich.

1.2.6 Der schwer- bis unlösliche Anhydrit (Anhydrit IIs, Anhydrit IIu)

Aus Anhydrit III entsteht bei weiterer Brennbeanspruchung Anhydrit II, welches oberhalb von 40 [KELLEY ET AL.] bzw. 42 °C [AUTORENKOLLEKTIV, BABUŠKIN 1965] stabil ist. Infolge der Umkristallisation bildet sich ein kompaktes Gitter von regelmäßigen CaO_8 -Polyedern und SO_4 -Tetraedern, die

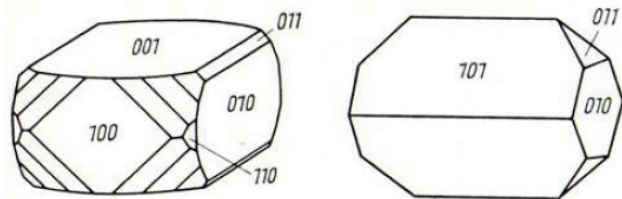


Abb. 9: Kristallformen von Anhydrit II [RÖSLER 1991]

über ihre gemeinsamen Polyederkanten miteinander verknüpft sind. Diese Umwandlung findet nicht abrupt, sondern mit zunehmender bzw. andauernder Brennbeanspruchung statt. Diese Umkristallisation erfolgt simultan mit der fortschreitenden Bildung von Anhydrit III als lamellare Ausscheidung auf der A III-Oberfläche [LEHMANN 1966, ECKLER]. Bei zu geringen Brenntemperaturen kommt es immer zu einem Gleichgewicht zwischen Anhydrit III und II [LEHMANN 1973, OETZEL, KURPIERS].

Es bilden sich sogenannte Reaktionsstufen [SCHWIETE]. Erst bei hohen Temperaturen (technologisch zwischen 500 und 700 °C [BUNDESVERBAND]) kommt es zur vollständigen Umwandlung in A II und der Vervollkommnung des Kristallgitters. Die Reaktionsstufen sind auf zunehmende Lösungshemmungen [LEHMANN 1973] zurückzuführen und kristallographisch nicht voneinander zu unterscheiden [OETZEL].

Zunächst entsteht schwerlöslicher Anhydrit, der sich innerhalb von 72 h mit Wasser zu Dihydrat umsetzt. Infolge steigender Temperaturen entstehen mit zunehmender Bildung von Anhydrit II sukzessiv deaktivierte Zwischenzustände, welche durch veränderte Oberflächeneigenschaften verursacht werden [SCHOLZE, SCHWIETE]. Der Phasenanteil A II u, der als unlöslich bezeichnet wird und dem natürlichen Anhydrit ähnlich ist, nimmt zu. Der Anteil von unlöslichem Anhydrit ist umso größer, je mehr die diffusionsabhängigen Lösungshemmungen gegenüber

den Oberflächenprozessen überwiegen [ISRAEL, SCHOLZE, SCHWIETE]. Die Reaktionsgeschwindigkeit mit Wasser nimmt so lange stetig ab bis sie oberhalb von 700 °C durch die Entstehung von CaO (Estrichanhydrit (A II e) [AUTORENKOLLEKTIV, BUNDESVERBAND]) wieder zunimmt, wobei nach neuesten Erkenntnissen davon auszugehen ist, dass sich CaO aus Verunreinigungen des Rohgipses bildet [FISCHER 2008].

Der bei hohen Temperaturen vollständig kristallisierte Anhydrit II ist thermodynamisch stabiler. Auch Kornrohndichte und Reindichte von Anhydrit II (röntgenographisch bestimmt) steigen tendenziell an. Außerdem wird angenommen, dass sich auf der Kornoberfläche bei Temperaturen oberhalb von 800 °C eine Sinterschicht ausbilden kann. Diese stellt für die ausschlaggebenden Diffusionsprozesse während der Anhydrit II-Hydratation eine Barriere dar. Die Reaktionshemmungen werden durch die Verschiebung des Lösungsgleichgewichtes oder der Bildung leicht löslicher Doppelsalze teilweise aufgehoben, wodurch sich die beschleunigende Wirkung von Dihydrat, Halbhhydrat, K_2SO_4 , CaO etc. einstellt.

1.3 Abbindeverhalten

1.3.1 Hydratation, Kristallisation

Die Hydratation von Calciumsulfaten, insbesondere von Halbhhydratbindern, ist in einer Vielzahl von Publikationen beschrieben [AUSBORN, AUTORENKOLLEKTIV, ECKLER, EIPeltauer 1963, FISCHER 1963, GERHARD, HAUBERT, ISRAEL, KUHLMANN, MATSUDA, NEUHAUSER, WINKLER]. Demnach bildet die von LE CHATELIER aufgestellte Kristallisationstheorie die Basis für den Abbindevorgang von reaktionsfähigen Calciumsulfaten. Die Hydratationsreaktion von Halbhhydrat und Anhydrit II entspricht dabei einer Fällungsreaktion. Nach dem Benetzen mit Wasser dissoziieren die Calciumsulfatphasen entsprechend ihrer spezifischen Löslichkeit zunächst in Wasser. Aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeiten von Ausgangsstoff und Reaktionsprodukt entsteht bei Raumtemperatur eine bezüglich Dihydrat übersättigte Lösung, so dass Dihydrat ausfällt.

In vielen Veröffentlichungen findet sich zur Beschreibung der Kristallisation eine Einteilung der Hydratationskinetik in Induktions-, Keimbildungs-, Kristallisations- und Abklingperiode. Hiernach bilden sich in der Lösung Keime (auch: Cluster [AUTORENKOLLEKTIV]). Als Keime werden agglomerierte primäre Hydrate bezeichnet, die nach Überschreiten eines von der Sättigungskonzentration abhängigen Radius stabil sind. Je nach Übersättigungsverhältnis werden mehr oder weniger Keime gebildet. Die Keimbildungsperiode, in der sich die Hydrate stabilisieren und Kristallkeime bilden, wird als Induktions- oder Ruheperiode bezeichnet. In dieser Zeit wird nur wenig Wärme frei. Sind bereits Keime in Form von teilweise abgebundenem oder fein aufgemahlenem Dihydrat vorhanden, entfällt die Phase der Induktion. Es schließt sich sofort die Kristallisation der Dihydratnadeln, d.h. das Wachstum der Kristalle, die sich zunehmend miteinander verfilzen und zur Verfestigung führen, an. Ist das Bindemittel nahezu aufgebraucht, sinken die Sättigung und die Wachstumsgeschwindigkeit bis die Reaktion abgeschlossen ist. Überdies herrscht die verbreitete Ansicht, dass bei hohen Übersättigungsverhältnissen außerdem topo-chemische Reaktionen [EIPeltauer 1963, HAUBERT, ISRAEL] ablaufen. Die Anhydrit II-Reaktion ist im Vergleich zur Halbhhydratreaktion durch eine geringere Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet. Sie ist vornehmlich diffusions- und nicht lösungsgesteuert.

Diese Abschnitte der Hydratationsreaktion entsprechend der Fällungsreaktion nach LE CHATELIER (1889) sind nachfolgend in Abbildung 10 am Beispiel einer Leitfähigkeitskurve sowie der dazu proportionalen Summenkurve der Wärmemenge zusammenfassend dargestellt.

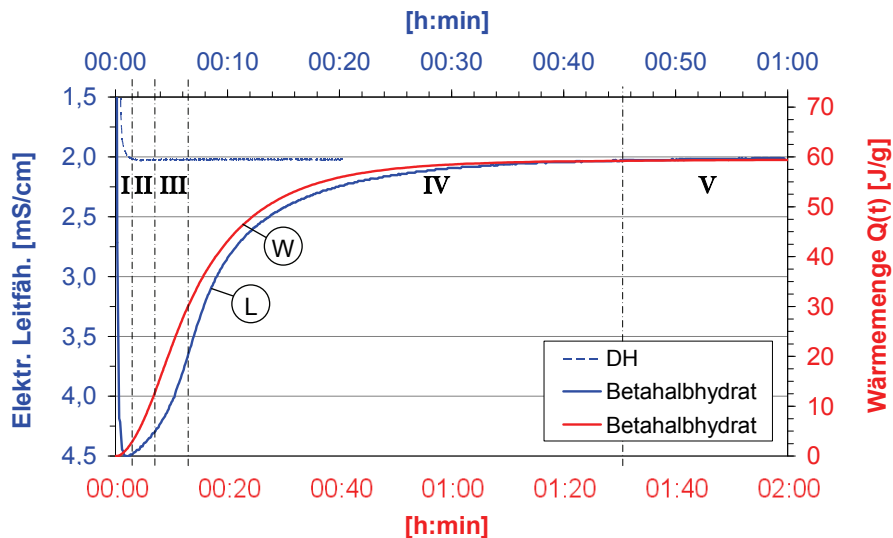


Abb. 10: Abschnitte der Calciumsulfathydratation anhand der Kurven der Leitfähigkeit (L) und Wärmemenge* (W) eines Betahalbhydrates

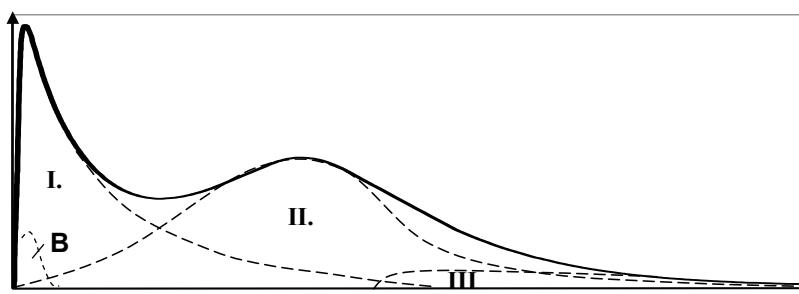
- I. Induktionsperiode (Anfangsstadium): Auflösen der Calciumsulfate bis zur Sättigung bezüglich der abbindefähigen Phase mit der größten Löslichkeit (Anhydrit III → Halbhydrat → Anhydrit II), dadurch Übersättigung bezüglich Dihydrat
- II. dormante Periode (Ruhestadium) Keimbildung (Erreichen des kritischen Radius') durch Bildung und Stabilisierung primärer Hydrate
- III. Accelerationsperiode (Beschleunigungsstadium): Keimwachstum, Kristallwachstum, nachlieferndes Auflösen, Übersättigung bzgl. Dihydrat nimmt ab
- IV. Retardationsperiode (Abklingstadium): nur geringe Übersättigung bzgl. Dihydrat, Reaktionsgeschwindigkeit sinkt
- V. Finalperiode (Endstadium): chem. Reaktion abgeschlossen, evt. Sammelkristallisation

* Zeitverzögerung der Messwerterfassung gegenüber Leitfähigkeitsmessung (direkt in Suspension mit W/B = 20) infolge gehemmter Wärmeabgabe der erwärmten Messzelle im Kalorimeter sowie Trägheit des Wärmeflusses vom Reagenzglasinhalt (W/B = 1) durch die Messzelle zum Thermoelement

Sind mehrere abbindefähige Calciumsulfatphasen vorhanden, ergibt sich eine typische Kinetik der Reaktionen, die nacheinander ablaufen. Insbesondere Diffusionshemmungen tragen zu einer teilweisen Überlagerung der Einzelreaktionen bei. Diese zeitliche Reihenfolge ist Grundlage der nass-chemischen Phasenanalyse (auch: Hydratstufenbestimmung [WINKLER]), bei welcher die abbindefähigen Phasen Anhydrit III, Halbhydrat und Anhydrit II entsprechend ihrer Reaktionsgeschwindigkeit mit Wasser gravimetrisch ermittelt werden.

Abbildung 11 zeigt die Einteilung des Hydratationsverlaufes in verschiedene exotherme Effekte anhand einer kalorimetrisch aufgenommenen Kurve der Wärmeentwicklungsrate dQ/dt eines Multiphasengipsbinders. Nach dem Einstreuen des Gipsbinders in Wasser reagiert Anhydrit III sofort und sehr schnell unter hoher Wärmefreisetzung zu Halbhydrat [FIETSCH]. Dieser entsprechend der A III-Menge große Anfangspeak überlagert die Wärmeeffekte aus Benetzung, Kornzerfall und Lösungswärme. Ist kein Anhydrit III vorhanden, äußern sich diese exothermen Effekte häufig in einem einheitlichen anfänglichen Peak. Nach einer Ruhephase ruft die Wärmeabgabe infolge der Hydratation von Halbhydrat zu Dihydrat ein erneutes Ansteigen der

Kurve und somit den zweiten Peak hervor [FIETSCH]. Das Einsetzen der A II-Reaktion bildet sich nicht sichtbar ab. Diese Reaktion zeigt nur eine geringe zeitliche Wärmeabgabe, die sich je nach Reaktionsvermögen von A II und Empfindlichkeit des Differenzialkalorimeters über mehrere Tage erstrecken kann. Ist nur hoch reaktionsfähiges Halbhydrat als abbindefähige Calciumsulfatphase vorhanden, zeigt sich sofort nach Einstreuen ein einzelner exothermer Effekt, ohne dass der Peak aus Benetzung sichtbar wird. Die vollständige Reaktion von Halbhydrat in Dihydrat ist bei hoher Wärmedefreisetzung sehr schnell abgeschlossen. Ein langsames „Auslaufen“ einer solchen Kurve zeigt gewöhnlich die Anwesenheit von Anhydrit II im Gipsbinde an.



B – „Benetzung“: in der Summe exothermer Effekt aus Benetzungswärme, Kornzerfallswärme und Lösungswärme

I – Umsetzung von AIII \rightarrow HH \rightarrow DH

II – Hydratation von Halbhydrat (auch HH aus AIII) unter Bildung von DH

III – Hydratation von AII zu Dihydrat

Abb. 11: Typische Kalorimetriekurve der Hydrationswärmeentwicklungsrate dQ/dt eines Multiphasengipsbinders, der Anhydrit III (A III), Halbhydrat (HH) und Anhydrit II (A II) enthält. Schematisch eingezeichnet (gestrichelte Linie) ist ein theoretisch möglicher Verlauf der Einzelreaktionen.

1.3.2 Lösungsverhalten

Das Lösungsverhalten definiert sich aus der Löslichkeit, d.h. der maximalen Auflösung bis zum Erreichen einer Sättigungskonzentration, und der Lösungsgeschwindigkeit. Es schlägt sich direkt in der Charakteristik des Hydrationsverhaltens nieder. Umsatz und Hydrationsgeschwindigkeit werden von der sich einstellenden Übersättigung beeinflusst. Je höher die Differenz der Löslichkeiten von Ausgangsstoff und Reaktionsprodukt ist, desto größer ist der Antrieb der Reaktion. So wirkt sich eine geringe Lösungsgeschwindigkeit des Ausgangsstoffes auch infolge der anfänglich geringeren Übersättigung bzgl. des Reaktionsproduktes aus und verlangsamt außerdem auf diese Weise insbesondere den Beginn der Reaktion.

Die Lösungsgeschwindigkeit kann bei unterschiedlichen Gipsbindemitteln den Hydrationsverlauf auch bei vergleichbarer Reaktionsenthalpie maßgeblich ändern. Sie variiert bei gleicher Phasenzusammensetzung aufgrund geschwindigkeitsbegrenzender Diffusionsprozesse.

Neben Lösungsgeschwindigkeit und Löslichkeit wirken sich außerdem die Anzahl vorhandener Keime („Dihydrat-Impfkristalle“ oder Alterungsdihydrat) sowie die Bildungsgeschwindigkeit der Kristallkeime (abhängig von Temperatur, pH-Wert, Übersättigungsgrad) auf die Hydrationskinetik [MÜLLER 2007, 2009] aus. Nach MÜLLER (2007) ist bei der Zugabe von Impfkristallen praktisch keine dormante Periode vorhanden.

1.4 Alterung von Calciumsulfaten

Als Alterung von Calciumsulfaten wird die Änderung der Eigenschaften durch den Kontakt mit der Feuchtigkeit der Luft bezeichnet. Die in der Literatur beschriebene Änderung bezieht sich hierbei sowohl auf die Verarbeitungs- und Erhärtungseigenschaften, die sich insbesondere in Wasseranspruch und Versteifungszeiten äußern, als auch auf Reaktionsvermögen, den Wassergehalt und spezifische Oberfläche bzw. Oberflächenenergie. Insbesondere bei Betahalbhydrat sind diese Änderungen seit langem bekannt [ULLMANN, LEHMANN 1969, 1973].

Die thermodynamisch in Bezug auf erhöhten Wasserdampfdruck vergleichsweise instabilen Calciumsulfate [OETZEL], die zu Vergipsung und Umkristallisationserscheinungen tendieren, die ausgeprägte Neigung zur Adsorption von Wasserdampf sowie die Anwesenheit von Anhydrit III, welcher stark hygroskopisch ist, scheinen die folgenreiche Wechselwirkung mit der Luftfeuchtigkeit zu begründen. Dabei ist die Anwesenheit von Anhydrit III im Gipsbinder besonders unerwünscht. Er wandelt sich bei jedem Kontakt mit Luftfeuchtigkeit sofort in Halbhydrat um, wodurch sich Phasenzusammensetzung und Wasseranspruch des A III-haltigen Bindemittels permanent verändern. Anhydrit III verursacht veränderte Verarbeitungszeiten und laut LEWRY verminderte Endfestigkeiten des Gipssteines.

Die Alterung ist somit ein wesentlicher Grund für schwankende Produktqualitäten. Sie ist jedoch darüber hinaus geeignet, die Eigenschaften definiert zu stabilisieren [ABDUSSALJAMOV, HUMMEL 2000]. Hierbei soll durch eine künstliche Alterung die Umwandlung von Anhydrit III in Calciumsulfat-Halbhydrat und die Ausheilung des kryptokristallinen β -Halbhydrates bewusst herbeigeführt werden [NOWAK 2004]. Im Hinblick auf eine Stabilisierung der Verarbeitungseigenschaften empfiehlt Ullmanns Encyklopädie [ULLMANN] frisch hergestellte Bindemittel der Luftfeuchtigkeit auszusetzen, jedoch ohne dass sich Dihydrat bildet. Auf solche Hinweise beschränkt sich die Literatur auch in der Folgezeit. Beispielsweise erwähnt LANGBEIN, dass Halbhydrat an feuchter Luft instabil ist und weist damit auf die alterungsbedingte Dihydratbildung hin. Diesbezüglich stellen DAIMON ET AL. die keimbildende Wirkung von Dihydrat fest, welches in feuchter Luft an Halbhydratkristalliten entsteht. EIPeltauer (1975) führt die Berechnung von oft unrealistisch hohen Dihydratgehalten anhand des Glühverlustes bereits auf Wasser zurück, welches derart stark gebunden ist, dass es bei 45 °C nicht ausgetrieben wird. Er lässt offen, ob es sich um adsorbiertes oder chemisch gebundenes Wasser handelt. LEHMANN ET AL. (1966) sprechen dagegen von adsorbiertem Wasser, welches sie in DTA/ TG-Untersuchungen eindeutig von der schwächer gebundenen Freien Feuchte unterscheiden können. Ein Zusammenhang mit der Alterung wird diesbezüglich nicht hergestellt. Weiterhin stellen EIPeltauer (1958) und ECKLER (1970) eine Verringerung der Hydratationswärme von Halbhydrat nach einer Lagerung an der Luft fest.

RAZOUK weist 1960 auf die anfängliche, schnelle Feuchteaufnahme von unter 400°C gebrannten Proben hin und führt dies auf die jeweilige Halbhydratform zurück. Seine Sorptionsisothermen von teilentwässertem Gips zeigen eine lineare Abhängigkeit zwischen der Menge von entstandenem Halbhydrat und dem Zersetzungsgrad bei 150 °C. Aus heutiger Sicht ist dies auf die Umwandlung von Anhydrit III in Halbhydrat zurückzuführen. MCCONNEL stellt dazu eine lineare Abhängigkeit der Wasserdampfaufnahme von Anhydrit III mit zunehmendem Wasserdampfdruck fest. Zur Umwandlung von Anhydrit III in Halbhydrat durch Aufnahme von Luft-

feuchtigkeit stellt METHA fest, dass das Halbhydrat, welches aus Beta-A III entstanden ist, zu höheren Festigkeiten und kürzeren Abbindezeiten führt.

Das Verhalten trocken gebrannter, hoch energetischer Betahalbhydrate an der Luftfeuchtigkeit wird erstmalig von SMITH (1963) als Altern bezeichnet. Er führt den dadurch bedingten Abbau der Energie auf den verringerten Kornzerfall und der damit einhergehenden größeren Partikelgröße im Bindemittelleim zurück. HUMMEL ET AL. (2000, 2003) gelingt es, den Kornzerfall von Stuckgips durch künstliche Alterung bei definierter Luftfeuchtigkeit sowie durch Aridisierung zu vermindern und die Eigenschaften zu stabilisieren. Des Weiteren ist SMITH entgegen KELLEY ET AL. der Auffassung, dass die veränderten Halbhydratenergien ausschließlich auf die verringerte Oberflächenenergie infolge der Alterung zurückzuführen und keinesfalls kristallographisch zu erklären sind. Zum gleichen Schluss kommen GREGG ET AL. und RIDGE.

Erste systematisch dargestellte Untersuchungen zum Einfluss der Luftfeuchtigkeit auf Calciumsulfate werden von BOROS UND JUHASZ 1973 veröffentlicht. WAGNER UND WINKLER widmen sich 1985 diesbezüglich dem Anhydrit. Sie stellen ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 85 % eine merkliche Dihydratbildung fest (Abb. 12). Andere Autoren sprechen von Luftfeuchtigkeiten oberhalb 70 % [z.B. CHAN 2001; HILBIG]. TORRANCE (1990) führt den Wasserdampfdruck als maßgebende Größe an und legt z.B. 2,3 kPa als kritisches Kriterium für die Dihydratbildung fest.

Als reine Beobachtung der alterungsbedingten Massezunahme stellen sich die Arbeiten der letzten 20 Jahre dar.

Die Alterungsuntersuchungen der Autoren GARKAVI ET AL. (2008), FREYER (2010, 2009) CHAN (1999, 2001) und TORRANCE (1990) basieren vorrangig auf gravimetrischen Messungen. Dass die Feuchtaufnahme im Sinne von Adsorption und Kondensation auch ein allgemeingültiges Phänomen für granulare Haufwerke ist, beschreibt BOCQUET (1998).

Mit Hilfe der DSC unterscheidet CHAN (2001) die drei Bereiche der Wasserdampfaufnahme initial, rapid und completion (Abb. 13), wobei die Rapid-Phase auf die Bildung von Kondenswasser bzw. der damit einhergehenden Dihydratbildung zurückzuführen ist. Andere Arbeiten, welche IR- und NMR-Spektroskopie [LASYS, FOLLNER 2002], Röntgen-Feuchtemesszelle [OETZEL] sowie DTA- und DSC-Untersuchungen [LEHMANN ET AL. 1976, JEANDOT, FIETSCH 1991, FISCHER 1989, MSCHEDLOV-PETROSSIAN O. P. 1969, NOWAK 2009] nutzen, um die Wasserbindungskräfte der Calciumsulfathydrate oder die Hydratation und Dehydratation zu untersuchen, geben indirekt Hinweise zur Feuchtaufnahme während der Alterung.

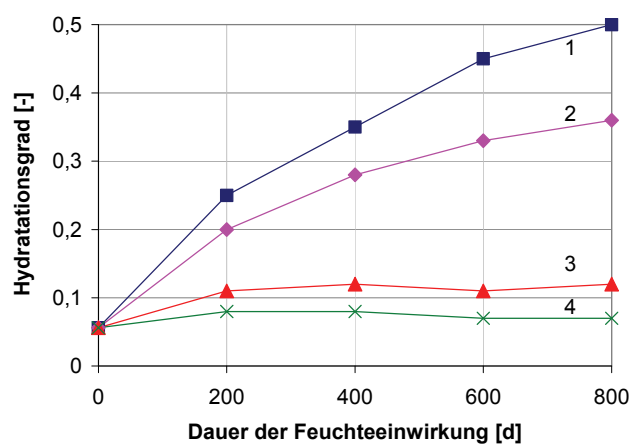


Abb. 12: Hydratationsfortschritt eines fein gemahlenden Anhydritbinders unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit nach [Wagner, Winkler]:

1 – 100 % rel. LF

2 – 95 % rel. LF

3 – 79 % rel. LF

4 – 58 % rel. LF

Hydratationsgrad des Ausgangsmaterials 0,056

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie SFM u. AFM sind in-situ-Untersuchungen in feuchter Atmosphäre möglich. Die Ergebnisse in neuerlichen Veröffentlichungen bilden eine gute Basis zum Verständnis der Lösungs- und Wachstumsprozesse von Calciumsulfaten in einem kondensierten Wasserfilm. Gips, Halbhydrat und Anhydrit dienen häufig als Analysematerial, so dass hierzu umfangreiche Erkenntnisse vorliegen [ACAD, BOSBACH, FINOT, HALL 1996, JOUANA 2008, JORDAN 2006, SHINDO 1991, 1992, 2000]. In dieser Hinsicht besonders erwähnenswerte Arbeiten sind von FINOT (1996, 1997, 2000, 2001) und BOSBACH (1994, 1995, 1996).

Aus diesen Untersuchungen sind Energiezustände der einzelnen Kristallflächen abzuleiten, welche eine gute Ergänzung zum Verständnis bevorzugter Adsorption darstellen. FINOT (1997) findet mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) heraus, dass die Kristallflächen unterschiedlich stark hydrophil sind. Außerdem wird die Reaktivität der verschiedenen Oberflächen (Oberflächenenergie) unterschiedlich stark durch Luftfeuchtigkeit beeinflusst. Die (010)-Fläche hat eine große Affinität gegenüber Luftfeuchtigkeit (Abb. 14). Die ermittelten Bindungskräfte gehen über die Van-der-Waals-Bindungsenergie hinaus. Es wird von Kapillarkräften gesprochen. Sie sind bei den Flächen (101) und (120) deutlich geringer.

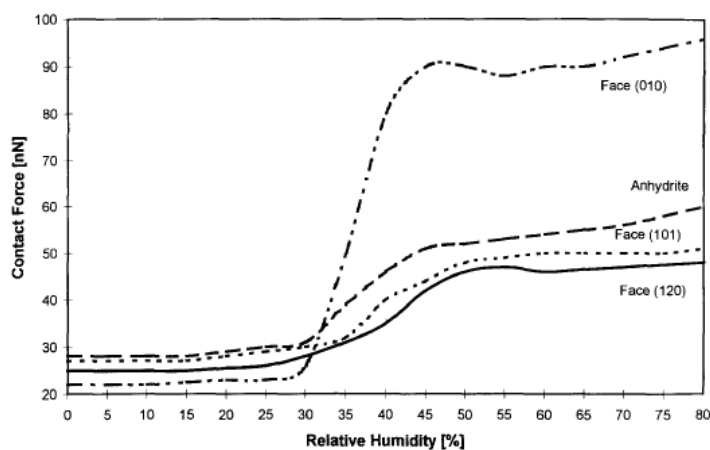


Abb. 14: Bindungskräfte von Wasserdampf mittels AFM in Abhängigkeit der rel. LF an verschiedenen Gipsflächen und der (010)-Fläche von Anhydrit [FINOT 1997]

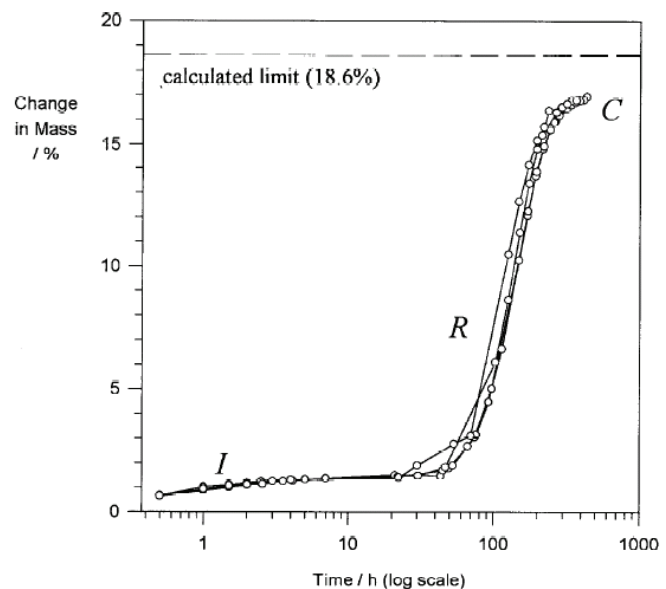


Abb. 13: zeitliche Masseänderung bei 30 ° und 90 % rel. LF (log) unterscheidet drei Stadien nach CHANG (2001): I – Initial, R – rapid, C - completion

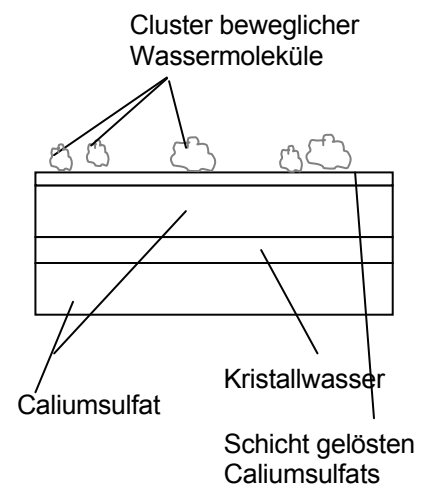


Abb. 15: Strukturebenen von Gips entlang [010] nach [FINOT 1997]

Aus vorausgehenden Untersuchungen [ABDUSSALJAMOV, HUMMEL 2000, 2003, NOWAK 2004] geht bereits hervor, dass die Affinität zur Wasserdampfaufnahme eng mit der mechanischen Instabilität der Gipsbinder zusammenhängt. In Abhängigkeit der Brennbedingungen und dem damit verbundenen Entwässerungsgrad treten durch thermische und mechanische Spannungen verursachte Defekte auf. Vor allem hinterlässt das schlagartige Entweichen von Kristallwasser durch das Korn eine zerstörte Oberfläche, welche durch Riss- und Stufenbildung gekennzeichnet ist [ABDUSSALJAMOV, HUMMEL 2000]. Aufgrund der hohen Umwandlungsgeschwindigkeit im trockenen Brennprozess ist außerdem mit Wachstumsspannungen zu rechnen, da Halbdihydrat senkrecht zur Wachstumsrichtung des Dihydrates kristallisiert. FISCHER ET AL. (2003, 2006) bestätigt in seinem Überblick über die Alterung der einzelnen Calciumsulfate die bestehende Aussage, dass erst relative Luftfeuchtigkeiten oberhalb von 85 % eine kontinuierliche Umsetzung in Dihydrat herbeiführen. Bei geringeren Luftfeuchtigkeiten wird dagegen ein relativ stabiler Zustand erreicht.

Die Stabilisierung der Gipsbindemittel äußert sich in einer geringeren Reaktivität, die u.a. zu einer Abnahme der Hydratationswärme führt. Sie wird neben der Umwandlung des äußerst hygroskopisch wirkenden löslichen Anhydrits durch die Verringerung der spezifischen Oberfläche verursacht. Die Ausbildung einer Dihydrathülle bewirkt eine „Ausheilung“ der mechanischen Defekte [ABDUSSALJAMOV, HUMMEL 2000]. Außerdem führt die verringerte Oberfläche zu einer höheren Einstreumenge [LEHMANN 1973], wodurch letztendlich eine höhere Festigkeit des erhärteten Produktes erreicht werden kann.

1.5 Spezielle Partikeleigenschaften

1.5.1 Korngröße, spezifische Oberfläche, Porosität und aktive Zentren

Calciumsulfate liegen üblicherweise nicht in Form von Kristallen, sondern als Partikel bzw. Korn vor. Eine Ausnahme kann Alphahalbhydrat bilden. Bei den Bindemittelpulvern nehmen Feinheit und Oberflächenbeschaffenheit der Partikel einen maßgeblichen Einfluss auf die Wechselwirkungen mit Wasser und Wasserdampf. Die granulometrischen Merkmale der Partikel beeinflussen im Hinblick auf die Diffusion insbesondere Lösungsvorgänge. Sie können sich bei großen Körnern oder schwerlöslichen Oberflächen derart reaktionshemmend auswirken, dass sie gegenüber kristallchemischen Einflüssen, wie Kristallhabitus [MACHIDA], Kristallgröße und Gitterstörungen [METHA, LEHMANN] innerhalb technologisch relevanter Reaktionszeiten maßgebend werden. Bei feinen Körnern bewirkt das größere Verhältnis von Oberfläche zu Volumen eine bessere Löslichkeit. Aus diesem Grund stellt ihre Betrachtung eine wesentliche Ergänzung zur Thermodynamik der Reaktionen dar.

Zur Affinität gegenüber Luftfeuchtigkeit trägt vor allem die spezifische Oberfläche bei. Diesbezüglich dient die BET-Oberfläche als Messgröße [ISO/CD 9277], da die innere Oberfläche infolge der offenen Porosität der Partikel den Hauptanteil der Fläche darstellt. Porosität und Oberflächendefekte sind wiederum entscheidende Kriterien für die Bindung der Feuchte und eine Voraussetzung für die Kapillarkondensation. Aus der Porosität resultiert eine große Kapazität, Feuchtigkeit aufzunehmen, anzulagern und für chemische Reaktionen zur Verfügung zu stellen. Innerhalb der Poren herrschen größere Oberflächenkräfte, die zu höheren Bindungsenergien und infolge der Dampfdruckerniedrigung zur Kapillarkondensation führen.

Laut gültiger Unterteilung der Porengrößen (Ultramikroporen $d_p < 0,7$ nm; Supermikroporen $d_p = 0,7 \dots 2$ nm; Mesoporen $d_p = 2 \dots 50$ nm; Makroporen $d_p > 50$ nm) [IUPAC, EVERETT ET AL., GREGG ET AL; MORELL] sind die Partikelporen von Calciumsulfatpulvern vor allem dem Meso- aber auch dem Makroporenbereich zuzuordnen. Auch die intergranularen Zwischenräume des Partikelhaufwerkes stellen Mesoporen dar.

Die Art der vorliegenden Poren bestimmt ein unterschiedliches Sorptionsverhalten. Mesoporen zeigen bei der Sorption eine ausgeprägte Hysterese (Abb. 16). Es gilt die Kelvin-Gleichung, d.h. nur hier findet Kapillarkondensation statt.

Prinzipiell sind alle Ecken und Kanten auf der Partikeloberfläche als Bereiche höherer Energie anzusehen. Sie stellen Zentren bevorzugter Adsorption bzw. erster Inselbildungen (submonolayer) [GOTTFRIED, THIEL] bei Wasseranlagerung dar. Hierzu gehört vom Mikrometer- bis in den Nanometerbereich auch die Oberflächenrauigkeit. SFM- und AFM-Untersuchungen [BORAS, FINOT, HALL] zeigen auf, dass es sich bereits bei den molekularen Stufen aus CaSO_4 -Schichten (Abb. 6) um bevorzugte Stellen für Lösungs- und Wachstumserscheinungen handelt.

Überdies kann es infolge Mahlung zu einer mechano-chemischen Modifikation (mechanische Aktivierung) kommen. Eine Zerstörung des Korns wird ebenfalls durch den trockenen Brennprozess verursacht. In beiden Fällen werden Strukturfehler erzeugt, wodurch sich die potenzielle Energie der Wechselwirkungen erhöht. Dies führt zur Erhöhung der Kapazität für eine Sorption und Beschleunigung der Sorptionskinetik. Außerdem kann es zur Erhöhung der Löslichkeit, zum Erzeugen röntgenamorpher Bereiche und zur Agglomeratbildung kommen. [BOHNET, HEINZE, STIEß, KÖHNKE]

1.5.2 Oberflächenenergie und Bindungsvermögen

Die Oberflächenenergie einer Festkörperoberfläche bildet die Triebkraft für die Adsorption von Gasen und Flüssigkeiten. Sie bestimmt Menge, Geschwindigkeit und vor allem die Bindung des aufgenommenen Adsorbts. Die wesentlichen Oberflächenkräfte, die zur Haftung beitragen, setzen sich aus Van-der-Waals-Kraft, der elektrostatischen Kraft und der Gewichtskraft (Gravitation) zusammen. Diese zwischenmolekularen Wechselwirkungen (Adhäsionskräfte) sind Ursache der Adsorption. Die Gewichtskraft ist bei Partikeln kleiner 100 μm vernachlässigbar. [ATKINS, DÖRFLER, NÄSER]

In Tab. 2 sind wesentliche Bindungskräfte schematisch dargestellt. Sie zeigen die mögliche Bindung von adsorbiertem Wasser und die Haftung der Partikel untereinander. Es kann mit und ohne adsorbiertem Feuchtigkeitsfilm zur Agglomeration kommen. Bei einem infolge Adsorption gebildeten Feuchtigkeitsfilm wirkt die Adhäsionskraft, welche von der Oberflächenspannung des Wassers γ und dem Radius des Partikels R abhängt. Sie kann mit folgender Formel beschrieben werden:

$$F_{\text{adh}} = 2 \cdot \pi \cdot \gamma \cdot R \quad [\text{BOCQUET, ISRAELACHVILI}]$$

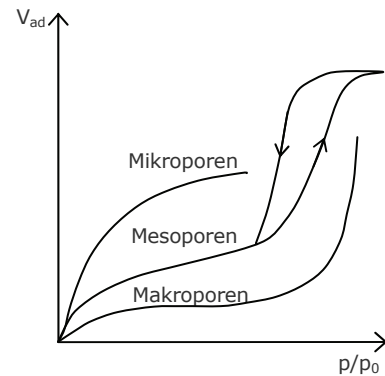
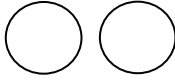
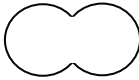
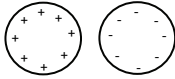
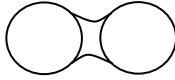
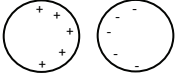



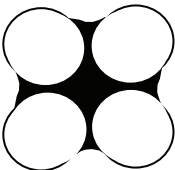


Abb. 16: typische Adsorptionsisothermen der verschiedenen Porenarten [IUPAC]

Tab. 2: Bindungskräfte von Partikeln [nach BOHNET] mit eigenen Beispielen

| ohne Materialbrücken | | mit Materialbrücken | |
|---|--|--|--|
| Anziehungskräfte | Beispiel | Bindungen | Beispiel |
| van-der-Waals-Kraft  | Wasserdampf-adsorption, Agglomeration frisch gebrannter Bindemittel | Sinterbrücke  | Hochbranntgipsbinder (A II) |
| Elektrostatische Kraft  Nichtleiter (Coulomb-Kraft) | gemahlene Bindemittel | Feststoffbrücke aus auskristallisierter Substanz  | Dihydrat auf Oberfläche von Thermo- o. Naturanhydrit |
|  Leiter | | Frei bewegliche Flüssigkeitsbrücke  | ungelöste CaSO ₄ -Partikel in Wasser bei geringem W/B-Wert |
| Adhäsion/ Kohäsion adsorbierter Schichten  <p>Wasserschicht Adhäsion Wasserschicht-Oberfläche</p>  <p>Kohäsion innerhalb Wasserschicht (→ Wasserstoffbrückenbindung)</p> <p>van-der-Waal durch Wasserschicht hindurch</p> | nach Alterung bei hoher Luftfeuchtigkeit Agglomeration gealterter Bindemittel | Kapillarkräfte  | Kapillarkondensation in den Zwickeln des Partikelhaufwerkes von CaSO ₄ -Bindemittel-Pulvern |

Van-der-Waals-Bindungen sind Nebenvaleanzbindungen. Diese Grenzflächenenergie kann in polare und disperse Wechselwirkungen unterteilt werden. Der polare Anteil entspricht den Coulomb-Wechselwirkungen (z.B. Dipol-Dipol-Wechselwirkung). Die disperse Wechselwirkung (Dispersionskräfte, London-Kräfte) entsteht durch gegenseitige, zeitlich fluktuierende Polarisierung der Ladungsverteilung innerhalb der Moleküle. [OWENS 1969, RÖMPP]

Ebenfalls eine Nebenvaleanzbindung ist die Wasserstoff-Brückenbindung. Hierbei wechselwirken die Wasserstoff-Atome mit einem Elektronenpaar. Sie stellt mit unterschiedlich starker Bindung sowohl die Bindungskräfte des Kristallwassers von Dihydrat und Halbhydrat dar als auch die Kraft zwischen den adsorbierten Wassermolekülschichten.

Eine Besonderheit der elektrostatischen Wechselwirkung ist die elektrostatische Aufladung. Bei Berührung und Reibung (Triboelektrizität), aber auch durch Zerkleinerung von elektrisch ungeladenen Stoffen mit unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten kommt es zum Ladungsübertritt im Bereich gemeinsamer Grenzflächen. Dies führt zur Ausbildung elektrostatischer Potenzialunterschiede (Coulomb-Potenzial) gleicher Größe mit entgegengesetztem Vorzeichen. [RÖMPP, RUDOLPHI] Die elektrostatische Aufladung stellt (bei unporösen Partikeln zwischen 10 und 60 µm) etwa das 100fache der Van-der-Waals-Kraft dar. Der Einfluss der Van-der-Waals-Kraft nimmt jedoch zu, je feiner die Partikel sind [ATKINS, DÖRFLER, NÄSER].

Tab. 3: Einteilung von gebundenem Wasser [DÖRFLER]

| | Haftwasser | Kapillarwasser | | Hydrationswasser | Adsorbiertes Wasser | Hydrationswasser | Konstitutionswasser |
|--------------------------------------|-------------------------------|--------------------|--------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------------|
| | | Grobkapillarwasser | Mikrokapillarwasser | Quellungswasser | auch Freie Feuchte* | Kristallwasser | |
| Bindung | ungebunden | mechanisch | physikalisch | physikochemisch | physikalisch** | chemisch | |
| Bindungsverhältnis | nicht stöchiometrisch | | | | | stöchiometrisch | |
| Beweglichkeit | frei | frei | abnehmend | | | ortsfest | |
| Bindungswärme [J/g H ₂ O] | 0 | 0 | 0-300 | 0-1000 | 100-3300 | 300-2200 | 1000-6000 |
| Beispiele | nasse Festkörperoberfl. (=FO) | Glasfritten | Kieselgel Molekularsiebe | Gele, Gelatine, Tone | hydrophile FO an feuchter Luft | Kristallhydrate | Oxidhydrate z.B. Ca(OH) ₂ |

* In der Literatur ist die Terminologie des adsorbierten Wassers an Calciumsulfate nicht eindeutig. Ein Standpunkt setzt die Freie Feuchte dem Adsorptionswasser gleich, wobei nur die der Freien Feuchte entsprechenden geringen Bindungskräfte wirksam sind. Andere [AUSBORN, BROVCHENKO, EIPeltauer 1975, LASYS, LEHMANN 1966, NOWAK 2005, 2006, 2009, ROMASHKOV] unterteilen nach Freier Feuchte und stärker adsorbiertem Wasser.

** Als physikalisch wird in diesem Zusammenhang sowohl Physisorption (10-100 meV bzw. < 40 kJ mol⁻¹) als auch Chemisorption (> 80 kJ mol⁻¹) bezeichnet.

Tab. 4: Beispiele dispersiver und polarer Anteile der Oberflächenenergie von Flüssigkeiten- und Festkörpern [CLINT]

| Material | Oberflächenspannung [mJ/m ²] | | Kontaktwinkel θ/ deg |
|----------|--|------------------|-------------------------|
| | γ _{disp} | γ _{pol} | |
| Wasser | 21,8 | 51,0 | 14 |
| Quarz | 52 | 44 | |
| PET | 35 | 4 | |

Tab. 5: Größenordnung der Bindungsenergien der verschiedenen Bindungskräfte

| Bindungsart | Bindungsenergie [kJ/mol] | Literaturquelle |
|---------------------------------|---|--|
| Kovalente Bindung | ca. -230 (S ₂) | ALSFASSER 2007 |
| Elektrostatische Wechselwirkung | -21 (CO ₂ H ₃ N ⁺)...+1,3 < -20 -25...-33,4 (Molekülorbitalrechnungen (MOR) Dipol-Dipol) | RÖMPP 1996 HUHEEY 2003 |
| Wasserstoffbrückenbindung | -16,7 (H ₂ O); -25 (Eis) -20...-40 (je nach Polarisation) stark: -63...-167 (z.B. HF) mittel: -17...-63 (z.B. Wasser) schwach: < -17 (z.B. C-H...O-Wechselwirkungen) | HUHEEY 1988 BENSON 1969 JEFFREY 1997 |
| Van-der-Waals-Kraft | -0,08...-42 -1...-15 -13...-1,0 (MOR dispersiver Anteil/ London-Kräfte) | LATSCHA BENSON 1969 HUHEEY 2003 |

Die elektrostatische Aufladung ist auch von der Polarisierbarkeit abhängig, d.h. von der notwendigen Arbeit, die einen Ladungsübertritt bewirkt. Die Elektronegativität wiederum hängt eng mit den zwischenmolekularen Kräften im Allgemeinen sowie den Säure-Base-Eigenschaften zusammen. Beide Größenordnungen der elektrostatischen Anziehung verursachen an der Partikeloberfläche die Affinität der Calciumsulfatoberfläche gegenüber den Sauerstoffelektronen des Wassers (Hydrophilie).

1.5.3 Zur Adsorption und Kondensation

Adsorption

Die Aufnahme bzw. Anlagerung von Feuchtigkeit aus der Luft beruht bei Calciumsulfaten auf den Gesetzmäßigkeiten der Adsorption von Wasserdampf auf einer Festkörperoberfläche. Dabei wirkt sich der Umstand, dass es sich um eine poröse, hygroskopische und wasserlösliche Partikelgrenzfläche handelt, in besonderer Weise aus. Die adsorbierte Menge ist dabei von den Oberflächeneigenschaften des Feststoffes abhängig und vom Wasserdampfpartialdruck. [ATKINS, DÖRFLER, NÄSER]

Der Dampfdruck (Sättigungsdampfdruck bzw. Partialdruck des Wasserdampfes im Mischgas Luft) entspricht dem dynamischen Gleichgewicht, in welchem die Zahl der ein- und austretenden Moleküle an einer Oberfläche pro Zeiteinheit gleich ist. Mit steigender Temperatur nimmt der Dampfdruck zu und die Oberflächenspannung ab. Nach Kelvin nimmt mit sinkendem Kapillarradius die Oberflächenspannung infolge der Dampfdruckerniedrigung ab. [ATKINS, DÖRFLER, NÄSER].

Die relative Luftfeuchte ist von der absoluten Feuchtigkeit und der Temperatur abhängig. Sie stellen zwei konträre Einflussgrößen der Adsorption dar. Die absolute Luftfeuchte ist bei warmer Luft höher. Die größere Wasserdampfkonzentration führt aufgrund der größeren Auftreffrate auf die Partikeloberfläche zu einer größeren Adsorptionsrate. Allerdings verursacht eine höhere Temperatur eine größere Desorptionsrate. Demzufolge kann die relative Luftfeuchtigkeit als Entsprechung des Wasserdampfpartialdrucks angesehen werden. Abbildung 17 zeigt schematisch ein Adsorptionsgleichgewicht.

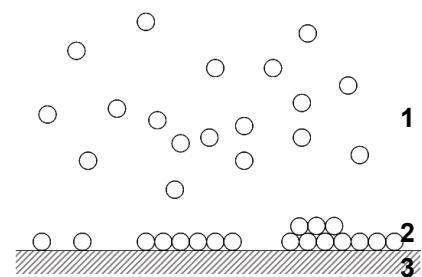


Abb. 17: Gleichgewicht Adsorption Desorption (1. Wasserdampf = Adsorptiv, 2. adsorbiertes Wasser = Adsorpt, 3. Pulver = Adsorbens, 2+3 Adsorbat) [DÖRFLER]

Die Partikeloberfläche ist eine Grenzfläche. Die Moleküle sind in Richtung der umgebenden Luft nicht abgesättigt. Durch die Adsorption von Wasser sinkt die Oberflächenenergie. Gewöhnlich sind die Anziehungskräfte bereits nach monomolekularer Belegung weitgehend abgesättigt. Erst dann adsorbiert Wasser in den Kapillaren. [ATKINS, DÖRFLER, NÄSER]

Die Monolage mit direktem Kontakt zur Oberfläche ist durch die Bindung einer Doppelschicht der Wassermoleküle an die Oberfläche wie folgt gekennzeichnet.

- Monoschicht = Helmholtzschicht = Henrybereich (linear) = Dicke der Doppelschicht = 0,4...0,6 nm
- Adsorption aufgrund des Dipolmoments des H₂O-Moleküls

- Bindung über das Sauerstoffatom an die Oberfläche (Wasser als Elektronenpaardonator, Lewis-Base)
- weitere Schichten über Wasserstoffbrücken adsorbiert

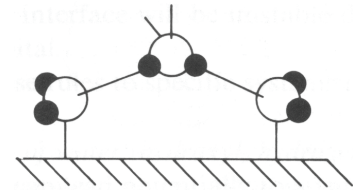


Abb. 18: Adsorption von Wasser an einer hydrophilen Feststoffoberfläche [NÄSER]

Zu Beginn der Adsorption (Submonolagenbereich) werden dreidimensionale Inseln (Cluster) aus Wassermolekülen gebildet (ungeordnetes Grenzflächenwasser) [GOTTFRIED]. Bei der Physisorption wird sogar davon ausgegangen, dass keine Monobelegung stattfindet [THOMAS]. Durch weitere Erhöhung des Partialdruckes wird die gesamte Oberfläche belegt (monomolekulare Belegung, geordnetes Grenzflächenwasser). Diese Ordnung an der Oberfläche ruft eine Viskositätssteigerung für Abstände zur Oberfläche kleiner 10 nm hervor („strukturiertes Wasser“). Anschließend kommt es zur Mehrfachbelegung (Volumenwasser). Die adsorptive Bindung in den Mehrfachlagen des Volumenwassers ist deutlich schwächer und nimmt mit zunehmendem Abstand zur Porenwand ab. In Lagen, die keine direkte Bindung zum Festkörper haben, verhalten sich die adsorbierten Moleküle wie freie Moleküle im Gasvolumen („freies Wasser“). [DÖRFLER, OPITZ].

Adsorbierte Multilagen von Wasser existieren bei Raumtemperatur in einer feuchten Umgebung. Die Wasserbedeckung nimmt linear mit dem Wasserangebot zu. Die Aktivierungsenergie der Desorption ist mit ca. 23 kJ/mol in der Größenordnung typischer Wasserstoffbrückenbindungen z.B. im Wasser [BENSON, JEFFREY, HUHEEY]. Aus der Oberflächenenergie der Feststoffoberfläche resultieren die Kapillarkraft F_{Kap} , die Coulomb-Kraft F_c , die van-der-Waals-Kraft F_{vdW} und die elektrochemische Doppellagenkraft F_{eDL} . Die Bindungskräfte nehmen wie folgt zu:

kondensierte Multilagen (Wasserstoffbrücken) – adsorbierte Monolayer (Van-der-Waal) – chemische Bindung (kovalente Bindung, Atombindung, Ionenbindung) [ATKINS, DÖRFLER, NÄSER]

Kondensation und Kapillarkondensation

Während der Feuchtaufnahme abbindefähiger Calciumsulfate kommt es bei bestimmten relativen Luftfeuchtigkeiten zur Dihydratbildung. Da aus thermodynamischer Sicht für die Hydratation von Halbhydrat und Anhydrit II flüssiges Wasser zwingend vorhanden sein muss, wird geschlossen, dass auf der Oberfläche Kondensationserscheinungen auftreten. Demzufolge ist zu prüfen, inwieweit die zur Kondensation nötigen Parameter bezüglich der Alterung gegeben sind. Solche Parameter sind:

- Mehrschichtbildung adsorbierter Wassermoleküle
- Vorhandensein von Kapillarporen
- kritische Luftfeuchtigkeit als Mindest-Wasserdampfdruck

Es ist davon auszugehen, dass eine lokale Mehrschichtbelegung infolge Inselbildung bzw. bevorzugter Anlagerung an energiereiche Bereiche bereits stattfindet, ohne dass die gesamte Oberfläche (nach BET) mit einem Feuchtigkeitsfilm überzogen ist. Auch laut BOCQUET sind die Multischichten nach der Adsorption längere Zeit metastabil (nicht flüssig). Erst nach Überwinden einer Energiebarriere, welche zur Bildung eines stabilen Keims/ Tropfen benötigt wird, entsteht die flüssige Schicht, welche auch die Kapillarporen füllt.

Der verwendeten Terminologie der Porenarten folgend, findet vor allem in Mesoporen (2...50 nm) Kapillarkondensation statt [BREHM]. Über diese Porengröße hinaus wird in der Literatur von Porengrößen bis zu 100 nm gesprochen, in denen bei relativen Luftfeuchten über 70 % ($\varphi > 0,7$) eine Kapillarkondensation möglich ist [HILBIG]. In größeren Poren (Makroporen) wird bei 20 °C keine ausreichende Dampfdruckerhöhung erreicht. In Mikroporen liegt das Wasser aufgrund der großen Oberflächenkräfte in „strukturierter“, nicht freibeweglicher Form vor. Ursächlich hierfür sind zum Einen der geringe Abstand zwischen den Porenwandungen und zum Anderen das geringe Volumen, welches nur für wenige Doppelschichtlagen ausreicht. Unter Umgebungsbedingungen sind die Kapillarkräfte zwischen hydrophilen Oberflächen gegenüber anderen Oberflächenkräften als maßgebend zu betrachten [BUTT].

In Vorversuchen der Alterung wurde beobachtet, dass es bei relativer Luftfeuchtigkeit über 70 % bzw. über 85 % zu einem deutlichen Anstieg der aufgenommenen Feuchte kommt. Insbesondere bei diesen hohen Luftfeuchtigkeiten ist eine merkliche Bildung von alterungsbedingtem Dihydrat zu verzeichnen.

Der Beginn der Kapillarkondensation kann mit der KELVIN-Gleichung abgeschätzt werden:

$$\ln S = \ln \left[\frac{p}{p_0(T)} \right] = \frac{-4\sigma \cdot V}{\rho_w \cdot R \cdot T \cdot D} = \frac{-2,13}{d} \quad (1.1)$$

| | | | |
|----------|---|---|---|
| S | – Sättigung [-] | V | – molares Volumen von Wasser ($18 \cdot 10^{-3}$) [kg/mol] |
| p | – Gleichgewichtsdampfdruck [mbar] | R | – Gaskonstante (8,3263) [Nm/kgK] |
| $p_0(T)$ | – temperaturabhängiger Sättigungswert des Wasserdampfdruckes [mbar] | T | – Temperatur (293,15) [K] |
| ρ_w | – Dichte von Wasser (1000) [kg/m ³] | D | – Porendurchmesser [m] |
| σ | – Oberflächenspannung von Wasser ($72 \cdot 10^{-3}$) [N/m] | d | – Porendurchmesser [nm] |

Wird die Sättigung S mit der relativen Luftfeuchtigkeit (absolute Luftfeuchtigkeit/ maximale Luftfeuchtigkeit) gleichgesetzt, werden lt. Tabelle 6 die Porendurchmesser erhalten, welche für eine Kondensation bei 20°C maximal möglich sind. Es zeigt sich, dass im mesoporösen System bereits bei Normalklima (20 °C/ 65 % rel. LF) eine Kapillarkondensation möglich ist, wenn Porengrößen unter 5 nm vorhanden sind. Andererseits lassen die Ergebnisse bereits vermuten, dass vor allem Porengrößen ab 10 nm innerhalb der Calciumsulfatpartikel vorliegen, die eine relative Luftfeuchtigkeit über 80 % erfordern.

Tab. 6: Berechnung notwendiger Kondensfeuchten für gegebene Porendurchmesser bzw. maximal möglicher Porendurchmesser für gegebene Feuchten

| $\varphi(293,15K) = e^{\left(\frac{-2,13}{d}\right)}$ | | $d(293,15K) = \frac{-2,13}{\ln \varphi}$ | |
|---|---------------------------------------|--|---|
| Porendurchmesser d [nm] | Kondensationsfeuchte φ [-] | Kondensationsfeuchte φ [-] | Porendurchmesser d _{max} [nm] |
| 1 | 0,12 | 0,40 | 2 |
| 10 | 0,81 | 0,65 | 5 |
| 100 | 0,98 | 0,85 | 13 |
| 1000 | 1,00 | 0,98 | 100 |

2 Material und Untersuchungsmethoden

2.1 Verwendetes Material und Messreihen

Der Bearbeitung des Themas dienen zur differenzierten Betrachtung unterschiedlicher Aspekte sieben verschiedene Messreihen. Daraus ergibt sich ein breites Spektrum an untersuchten Materialien. Als Hauptausgangsmaterial kommt Braunkohlen-REA-Gips (BK-REA-DH) für die labormäßige Herstellung der Bindemittel zur Anwendung. Hierbei werden die Brennbedingungen wie Brennaggregat, Brenntemperatur und -dauer, Füllmenge und -höhe des Aufgabegutes und der Brennbehältnisse sowie der Luftstrom variiert. Ein aus diesem BK-REA-Gips industriell hergestellter Stuckgips sowie verschiedene Naturgipse unterschiedlicher Mahlung werden ebenfalls mit einbezogen. Mehrere industriell hergestellte Alphahalbhydrate, Stuckgipse und technische Anhydrite werden für ergänzende Untersuchungen herangezogen.

REA-Gips dient als Ausgangsmaterial, da sich Art und Umfang der Nebenbestandteile in leicht definierbaren Grenzen halten. Der bei 350 °C ermittelte Glühverlust macht (abzüglich der Freien Feuchte) eine verlässliche Aussage über die Reinheit des Materials. Der so erhaltene Kristallwassergehalt schwankt zwischen 19,53 und 20,76 %, wobei das stöchiometrische Kristallwasser von 100 % Dihydrat 20,92 % beträgt. Der mittels XRD erhaltene Gehalt an Dihydrat beläuft sich unter Einbeziehung aller kristallinen Nebenbestandteile auf 96,0 bis 99,6 %. Auch andere relevante Eigenschaften wie Korngröße, Kornform und Kornband unterliegen keiner maßgebenden Variation. Die Kornverteilung aller REA-Gipse zeichnet sich insbesondere durch ein relativ schmales Kornband mit einer mittleren Korngröße von etwa 40 µm aus.

Für die Betrachtung der Bindemittel sind die Nebenbestandteile unerheblich. Die maßgebenden Eigenschaften sind die Zusammensetzung der Calciumsulfatphasen und die Oberflächencharakteristik der Partikel. Im Einzelnen wird auf die Charakterisierung der Bindemittel in der Ergebnisdiskussion eingegangen.

2.1.1 Herstellung, Material, Zielstellung und Untersuchungsmethoden der Messreihen

Messreihe 1

Aus einem BK-REA-DH werden 12 Nieder-, Mittel- und Hochbranntgipsbinder hergestellt. Sie werden in Keramikbechern im Trockenschrank bei 110 und 250 °C bei voller Umluft und im Muffelofen bei 400 °C zwischen 2 und 24 h gebrannt. Ziel ist ein großes Spektrum an Phasenzusammensetzungen und dessen Charakterisierung. Die Binder werden 14 d bei 98 % rel. LF künstlich gealtert. Ihre Feuchtaufnahme wird in Bezug auf Phasenbestand, Korngrößenverteilung, BET-Oberfläche, Kristallitgrößen und micro strain untersucht. Die Proben werden thermoanalytisch (DTA) und kalorimetrisch (DCA) vor und nach der Alterung geprüft.

Messreihe 2

Aus einem BK-REA-Gips werden ein Halbhydrat-, ein A III- und ein A IIs-reiches Bindemittel gebrannt und bis zur A III-Freiheit bei 98 % künstlich gealtert. Zu Vergleichszwecken dient ein industrielles Alphahalbhydrat aus REA-Gips. Aus diesem REA-Gips wird ebenfalls ein Beta-Anhydrit III gebrannt, um ihn mit einem aus dem Alphahalbhydrat hergestellten Alpha-Anhydrit III vor und nach einer 14tägigen Alterung bei 98 % rel. LF zu vergleichen. Es sollen insbesondere kalorimetrische und thermodynamische Daten zum Einfluss der Alterung auf die

Beta- und Alphaform gesammelt werden. Außerdem finden Leitfähigkeitsmessungen zur Untersuchung des Lösungsverhaltens statt.

Messreihe 3

Aus einem REA-Gips werden 9 Nieder- und Mittelbranntgipsbinder auf Blechen im Trockenschrank bei 120 und 250 °C und Hochbranntgipsbinder in Keramiktiegeln im Muffelofen bei 500 °C gebrannt. Die Brenndauer beträgt 2 bis 48 h. Diese Binder werden 3 und 14 d bei 66 und 98 % rel. LF gealtert. Außerdem wird die Gleichgewichtsfeuchte bei einer dreimonatigen Lagerung bei 66 % rel. LF ermittelt. Die Messreihe dient speziell zur Untersuchung der Bindungskräfte der angelagerten Feuchte. Dabei kommen statische und dynamische Trocknungsversuche (Trockenschrank und DTA) bei unterschiedlichen Temperaturen bzw. über verschiedenen Trocknungsmitteln im Exsikkator zum Einsatz. Es werden die Partikeleigenschaften und Phasenzusammensetzung nach dem Brand, der Alterung und der Trocknung durchgeführt.

Messreihe 4

Acht verschiedene industrielle Alphahalbhydrate sind im Lieferzustand im Hinblick auf ihre Herstellung und teilweise unterschiedliche Mahlung zu untersuchen. Sie werden 7 d bei 98 % rel. Luftfeuchtigkeit künstlich gealtert und ihr Feuchteaufnahmeverhalten untersucht. Hauptaugenmerk liegt neben der Veränderung von Phasenbestand, BET-Oberfläche und Korngrößenverteilung auf der günstigen Auswirkung auf die Kornstabilität. Sie wird mittels Kornzerfall und Einstreumenge charakterisiert. Auch hier sind kalorimetrische Untersuchungen (DCA) sowie Differenzialthermoanalyse (DTA und DTG) vor und nach der Alterung durchzuführen.

Messreihe 5

Es werden Feuchteaufnahmeverhalten und Einfluss der Alterung auf die Reaktivität von drei verschiedenen industriellen Alphahalbhydraten untersucht. Die künstliche Alterung wird bei 0, 66 und 98 % von 1, 3, 14, 35 und 90 Tagen Dauer durchgeführt. Zum Vergleich dienen zwei Stuckgipse und zwei halbhydratreiche Laborbrände aus jeweils zwei REA-Gipsen.

Messreihe 6

Voruntersuchungen zur Methodik der Bestimmung der Oberflächenenergie reaktiver u/o löslicher Pulver an zwei verschiedenen Naturgipsen, zwei Braunkohle-REA-Gipsen, einem Naturanhydrit und einem Kalksteinmehl. Naturgips und Naturanhydrit werden bei Variation von Mahlaggregat, Mahlkörpern, Mahlintensität und Mahldauer gemahlen. Alle Produkte werden 7 d bei 98 % rel. LF künstlich gealtert und allen partikelcharakterisierenden Analysen (Tab.7) unterzogen.

Messreihe 7

Es werden je zwei an Halbhydrat und zwei an A III reiche Binder aus einem BK-REA-Gips bei 110, 120 und 250 °C und Haltezeiten von 5 und 10 h gebrannt. Vergleichsweise wird außerdem ein halbhydratreicher Laborbrand aus einem anderen REA-Gips und ein industrielles Alphahalbhydrat feiner Mahlung (SF) untersucht. Alle Proben (inkl. der Dihydrate) werden 3 und 14 d bei 98 % rel. LF künstlich gealtert und umfassend charakterisiert. Die Proben dienen Untersuchungen zur Dehydratation, Sorptions- und Desorptionswärme sowie Bestimmung von Wärmekapazitäten im Differenzialscanningkalorimeter (DSC) sowie der Bestimmung der Oberflächenenergie mittels inverser Gaschromatographie (IGC).

Tab. 7: Angewandte Untersuchungsmethoden im Überblick

| Schwerpunkt | Untersuchungsmethoden |
|---|--|
| Partikeleigenschaften | <ul style="list-style-type: none"> • Korngrößenverteilung mittels Lasergranulometrie • BET-Oberfläche und Porengrößenverteilung mittels Stickstoffadsorption • Oberflächenenergie mittels Inverser Gaschromatographie • Elektronenmikroskopische Aufnahmen mit REM und ESEM |
| Phasenzusammensetzung | <ul style="list-style-type: none"> • Bestimmung des Gehaltes an Anhydrit III (A III, sofortige Hydratation mit 95 %igem Ethanol zu HH), Halbhydrat (HH, 1 h Hydratation mit Wasser zu DH abzüglich A III) und schwerlöslichem Anhydrit (A IIs, 72 h Hydratation mit Wasser zu DH abzüglich HH) mittels nass-chemischer Phasenanalyse (NCP) • Glühverlust bei 350 °C und Freie Feuchte bei 40 °C bis zur jeweiligen Massekonstanz zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes • Bestimmung des Gehaltes an Dihydrat (DH), Halbhydrat und Anhydrit II anhand quantitativer Phasenanalyse mittels Rietveld aus XRD-Daten sowie des kristallinen Anteils an Verunreinigungen, außerdem Bestimmung von Kristallitgröße und micro strain • Chemische Analyse der verwendeten Dihydrate und Anhydrite zur oxidischen Bestimmung der Reinheit, bzw. der Verunreinigungen • teilweise EDX-Untersuchungen an REM-Aufnahmen v.a. zur Lokalisierung von Alterungsdihydrat und glasig-amorpher Aschepartikel in REA-Gips-Produkten |
| Reaktivität | <ul style="list-style-type: none"> • Ermittlung der Reaktionswärme ($Q(t)$ und Q_{\max}) und des Reaktionsverlaufes (dQ/dt und $(dQ/dt)_{\max}$ von A III und HH sowie t_{\max}) mit Wasser in verschiedenen Differenzialkalorimetern (hauptsächlich isoperiboles Anfangskalorimeter) und Bestimmung diverser Parameter zur quantitativen Beurteilung der Reaktivität der einzelnen reaktiven Mineralphasen (Phasenwärme, z.B. $Q_{HH} = (Q_{\max} - Q_{AIII} - Q_{AIIIs}) / HH$ und spezifische Reaktionsintensität von AIII und HH ($dQ/dt)/(A \text{ III oder HH } [\%])$) • Bestimmung des Lösungsverhaltens mittels Konduktometrie |
| Feuchteaufnahme und Wasserbindungsverhalten | <ul style="list-style-type: none"> • Gravimetrische Bestimmung der zeitlichen Masseänderung (Feuchteaufnahme) • Bestimmung der Gleichgewichtsfeuchte (20 °C/ 66 % rel. LF) • Bestimmung der Freien Feuchte bei 40 °C im Trockenschrank und im Exsikkator über Silikagel bis zur Massekonstanz • Ermitteln des Kristallwassergehaltes anhand von Glühverlust und der genauen Bestimmung der wasserhaltigen Phasen Halbhydrat und Dihydrat aus röntgendiffraktometrisch erhaltenen Daten mittels Rietveld-Methode • Unterscheidung von Freier Feuchte und weiterem überstöchiometrisch angelagerten Wasser mittels Differenzialthermoanalyse (DTA/ DTG) • Sorptions- und Desorptionsuntersuchungen im Differenzial-Scanning-Kalorimeter (DSC) |

2.2 Gravimetrische Phasenanalyse (nass-chemische Phasenanalyse)

Auf der Basis der Hydratstufenbestimmung [WINKLER, WIRSCHING 1976] und einer Werksmethode zur nass-chemischen Stuckgipsbestimmung der Firma Knauf werden die reaktionsfähigen Calciumsulfatphasen lt. Prüfvorschrift in Tabelle A-1 in der Anlage A bestimmt. Ebenfalls ermittelt werden der Anteil an Freier Feuchte durch Trocknung bei 40 °C sowie der Kristallwassergehalt durch Glühverlust bei 350 °C.

Die Bestimmung der Calciumsulfatphasen setzt voraus, dass Anhydrit III, Halbhydrat und schwerlöslicher Anhydrit (A IIs) nacheinander reagieren. Dabei wird die infolge der Hydrationsreaktion verursachte Massezunahme unter Zuhilfenahme der Stöchiometrie ausgewertet. Alle Untersuchungsergebnisse sprechen dafür, dass sich Anhydrit III sofort und ausschließlich zu Halbhydrat umsetzt. Kalorimetrische Untersuchungen stützen die Annahme, dass es unter den gegebenen Versuchsbedingungen (feinteiliges Material, geringe Probemenge und hoher Wasserüberschuss) erst nach vollständiger Umwandlung von A III in Halbhydrat und kurzer Ruhephase (Keimbildungsphase) zur Reaktion von Halbhydrat in Dihydrat kommt. Es wird nachgewiesen, dass die Hydratation von Betahalbhydrat nach 30 bis 60 min abgeschlossen ist. Anhydrit II reagiert erst nach 3 h Hydratationszeit zu Dihydrat. Da ein Austrocknen der Probe verhindert wird, dauert diese Reaktion mit gleichbleibender Geschwindigkeit an, bis der gesamte Anhydrit II hydratisiert ist. Standardmäßig bestimmt wird der innerhalb von 72 h reagierende schwerlösliche Anteil von Anhydrit II (A IIs).

Die gravimetrische Phasenanalyse berücksichtigt ausschließlich das Calciumsulfatsystem. Dies ist bei Anwesenheit von löslichen, wasserhaltigen oder reaktiven Nebenbestandteilen sowie hohen Anteilen an Verunreinigungen zu beachten. Hydratationsbeschleunigende oder verzögernde Verbindungen müssen bekannt sein und in die Interpretation der Ergebnisse einfließen. Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit von Alphahalbhydrat ist diesbezüglich ebenfalls zu berücksichtigen. Die Hydratationsdauer von 1 h bei Betahalbhydrat ist auf mindestens 2 h zu erhöhen.

Die in der Ergebnisdiskussion angegebenen Phasenzusammensetzungen basieren überwiegend auf den erhaltenen Werten der nass-chemischen Phasenanalyse. Da innerhalb der Messreihen zumeist nur ein Ausgangsstoff (REA-Gips) zur Herstellung der Bindemittel zur Anwendung kommt, bleibt der geringe Anteil an Verunreinigung in dieser Arbeit unberücksichtigt. Lediglich der Dihydratanteil und vereinzelt der Gesamtanhydrit II-Gehalt wird der Röntgenphasenanalyse entnommen. Einen Überblick der Phasenzusammensetzungen aller Proben liefert Anlage C im Anhang.

2.3 Phasenanalyse und Mikrostrukturanalyse mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveld-Verfeinerung

Für den Nachweis der kristallinen Calciumsulfatphasen der pulverförmigen Proben kommt die Röntgenphasenanalyse zur Anwendung. Für die Untersuchungen der Messreihen 1 und 4 wird das Gerät XRD 3003 TT des Rich. Seifert & Co. GmbH & Co. KG Röntgenwerkes Ahrensburg mit Cu-Strahlung $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ und Graphitsekundärmonochromator bei einer Strahlenleistung von 40 kV * 30 mA verwendet. Die anderen Messreihen werden mit dem Gerät D5000 von Siemens ohne Sekundärmonochromator mit Cu-Strahlung $\text{Cu}_{K\alpha 1}$ und $\text{Cu}_{K\alpha 2}$ und einer Strahlenlei-

tung von 40 kV * 40 mA untersucht. Die bestrahlte Probenlänge beträgt 20 mm (Blende variabel) bei einer Detektor-Blende von 0,2 mm. Schrittweite und -zeit betragen in allen Fällen 0,03° und 4 sec. Gemessen wird im Winkelbereich von 4° bis 70° 2 θ . Die Einfüllhöhe im Probenhalter beträgt 0,5 mm. Es wird von oben eingefüllt (front packing) und mit möglichst vertikalem Anpressdruck verdichtet, um die präparationsbedingte Vorzugsorientierung gering zu halten. Seitliches Einfüllen erwies sich wegen der deutlichen Ausrichtung der Partikel als ungeeignet.

Neben der quantitativen Phasenanalyse dient die Rietveldmethode insbesondere der Mikrostrukturanalyse, um erweiterte Einsichten bezüglich des Reaktionsverhaltens der Calciumsulfatphasen zu erlangen. Die Eigenschaften der Probe ergeben sich dabei aus den spezifischen Verbreiterungen der Messkurve. Das Rietveldprogramm nutzt das Aussehen des Diffraktogramms (Linienprofils), welches von der Form und Größe der kohärent streuenden Bereiche („Kristallitgröße“) sowie der Mikroeigenspannung und der Gitterverzerrungen („micro strain“) beeinflusst wird, und vergleicht mittels least-square-Verfeinerung zwischen gemessener und berechneter Kurve. Der Berechnung können unterschiedliche Profilfunktionen zugrunde liegen, wobei meist eine Mehrfachfunktion aus Gauß- und Lorentz-Komponenten (Doppel-Voigt, Pseudo-Voigt) oder eine erweiterte Lorentz-Funktion (Cauchy) für reale Proben verwendet wird. Unter Einbeziehung der eindeutig definierten Gerätefunktionen lässt sich durch Mehrfachaltung der Emissionsprofile die Verbreiterung des gemessenen Beugungspeaks bestimmen.

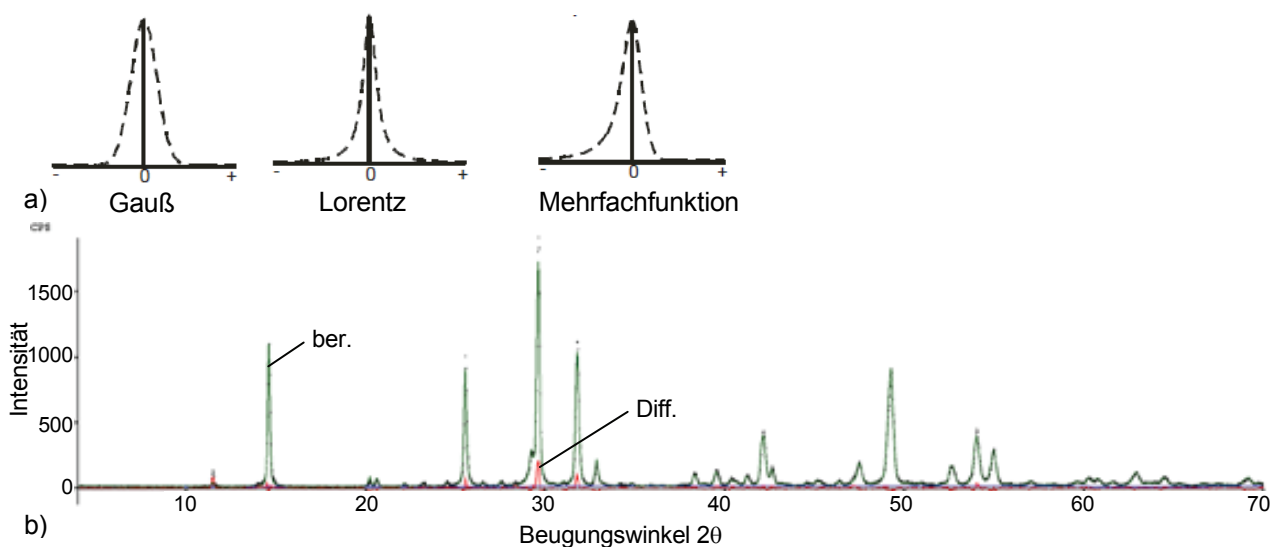


Abb. 19 a, b: Darstellung der Rietveld-Herangehensweise bei der Mikrostrukturanalyse, a) verschiedene Profilfunktionen (Gauß, Lorentz und Mehrfachfunktion) [SPIEB], b) Kurven des berechneten Profils (ber.) und des gemessenen Emissionsprofils (Punkte) und deren Differenzlinie (Diff.) am Bsp. der Probe BK/8h/3d

Bei den erhaltenen Werten für „Kristallitgröße“ und „micro strain“ handelt es sich nicht um physikalische, direkt messbare Größen. Vielmehr ist hierbei von Mikrostrukturparametern zu sprechen, welche auf der Grundlage der Halbwertsbreite (halbe Nettointensitätshöhe, FWHM – full width at half maximum) einer zuvor festgelegten gefalteten Gauß-Lorentz-Funktion in Bezug zum kohärent streuenden Bereich (Kristallitgröße) sowie in Bezug auf eine Abweichung der Gitterpunkte aus der idealen Netzebene (micro strain) gesehen werden können. [SPIEB]

Die Berechnung der Messreihen 1 und 4 erfolgt mit dem Rietveldprogramm „Autoquan“ der Fa. Seifert. Die Ergebnisse der anderen Messreihen werden auf der Grundlage eigener Berechnungen mit dem CLI-Programm von „Autoquan“ „BGMNwin Bergmann“ erhalten. Die Messreihe 7 wird vergleichsweise mit „Autoquan“ und dem Rietveld-Programm „Topas“ der Fa. Bruker AXS berechnet (Ergebnisse s. Anlage D). Bei den eigenen Berechnungen mit „BGMN“ bzw. „Autoquan“ werden die Original-Strukturdaten des Programms bis auf die Anhydrit-Strukturdatei so belassen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, den micro strain auch hier freizugeben (BGMN: $RP = 4$), wenn der Anhydrit thermisch erzeugt wird. Die Original- Halbhydratstrukturdatei von KLEEGER legt eine andere Elementarzelle zugrunde (Gitterparameter: $a\ 1,7259$; $b\ 0,6861$ und $c\ 1,1899$ nm; $\beta\ 133,384^\circ$) als die Strukturdatei von BALLIRANO ($a\ 1,2035$; $b\ 0,6929$ und $c\ 1,2671$ nm; $\beta\ 90,266$) im Topas-Programm „Topas R 3.0“. Während die Halbhydratstruktur von KLEEGER die Raumgruppe $C121$ bildet, ist die Struktur von BALLIRANO $I2$ ($I121$) zuzuordnen.

Während die erhaltenen Kristallitgrößen unabhängig von verwendetem Programm und Halbhydratstruktur vergleichbare Werte und Tendenzen zeigen, weisen die micro-strain-Werte größere Ungereimtheiten auf. Der strain-Wert des BGMN-Programms („Autoquan“) basiert auf der Halbwertsbreite einer Cauchy-Funktion. Berechnet wird hier ein isotroper Verzerrungswert k_2 (standardmäßig für $[010]$ -Richtung des Kristallgitters). Das Ergebnis wird in „%“ angegeben. Vergleichsmessungen von „Autoquan“ mit „Topas“ an der gesamten Messreihe 7 ergeben, dass die micro-strain-Werte bis zu einer 10er-Potenz größer als die micro-strain-Werte e_0 von „Topas“ sind. Der als e_0 bezeichnete dimensionslose strain-Wert des Topas-Programms beschreibt im Gegensatz zu k_2 eine Gitterverzerrung $\Delta d/d$ mit einer 50%-igen Wahrscheinlichkeit bezogen auf eine unverzerrte Idealstruktur und basiert auf einer Doppel-Voigt-Funktion. Des Weiteren dürfte der Unterschied in Art und Lage der zugrundeliegenden Elementarzellen der Halbhydratstruktur zu den unterschiedlichen Ergebnissen beitragen. Dahingegen erzeugt die Halbhydratstruktur von BALLIRANO im „Autoquan-Programm“ zwar ähnliche Größenordnungen der micro-strain-Werte wie im „Topas“, diese sind jedoch aufgrund der hohen Abweichungen als nicht gesichert anzusehen. Die quantitativen Phasenanteile aus beiden Programmen sind praktisch identisch. (vollständiger Vergleich s. Anlage D)

Die Probenvorbereitung betreffend haben Voruntersuchungen gezeigt, dass die trocken gebrannten Bindemittel aus REA-Gips keiner weiteren Zerkleinerung für die Pulverdiffraktometrie bedürfen. Es ergeben sich Korngrößenverteilungen wie in den Abbildungen 20 a und b. Messreihe 6 dient unter anderem dem umfassenden Vergleich der Röntgenergebnisse des unaufgemahlten Materials (Agglomerate mit Pistill zerstoßen) mit schonend aufgemahlenem Material. Gewöhnlich sind insbesondere für die Matrixkorrektur während der Rietveld-Auswertung Korngrößen $< 40\ \mu\text{m}$ anzustreben. Die optimale mittlere Korngröße von $5 - 10\ \mu\text{m}$ wird in der Mikronisiermühle McCrone mit Korundmahlkörpern nach 2 min Mahlung von ca. 4 g Probenmaterial und 5 ml Isopropanol erzielt. Es ergeben sich jedoch keine signifikanten Unterschiede in der quantitativen Phasenzusammensetzung oder den mineralogischen Parametern. Die Gütefaktoren der Verfeinerungsqualität und die Standardabweichung der Einzelwerte werden nur teilweise marginal verbessert. Tabelle 8 zeigt den Vergleich an einem Beispiel.

Tab. 8: Vergleich von Röntgenergebnissen einer aufgemahlene und einer unaufbereiteten typischen Bindemittelprobe

| Probe: BK/8h/3d | Phasenanteile [%] | | Kristallitgröße [nm] | Gütefaktoren der Verfeinerung bzw. des Kurvenfits* |
|---|-------------------|------------------|----------------------|--|
| aufgemahlen $d_{\max} < 40$ μm | Dihydrat | $2,15 \pm 0,13$ | $165,0 \pm 46,0$ | $R_p = 8,88 \%$ $R_{wp} = 11,85 \%$ $R_{exp} = 6,69\%$ $GOF = (R_{wp}/R_{exp})^2 = 3,14$ Durbin Watson $d = 0,67$ $1-\rho = 1,35 \%$ |
| | Halbhydrat | $91,64 \pm 1,00$ | $102,1 \pm 3,6$ | |
| | Anhydrit | $1,97 \pm 0,24$ | - | |
| | Calcit | $3,32 \pm 0,38$ | - | |
| | Quarz | $0,67 \pm 0,10$ | - | |
| | Dolomit | $0,28 \pm 0,14$ | - | |
| unaufbereitet $d_{\max} < 63$ μm | Dihydrat | $2,30 \pm 0,14$ | $125,0 \pm 2,0$ | $R_p = 8,79 \%$ $R_{wp} = 11,97 \%$ $R_{exp} = 6,69 \%$ $GOF = (R_{wp}/R_{exp})^2 = 3,20$ Durbin Watson $d = 0,69$ $1-\rho = 1,37 \%$ |
| | Halbhydrat | $91,50 \pm 1,10$ | $99,1 \pm 3,5$ | |
| | Anhydrit | $1,83 \pm 0,24$ | - | |
| | Calcit | $3,44 \pm 0,34$ | - | |
| | Quarz | $0,69 \pm 0,11$ | - | |
| | Dolomit | $0,23 \pm 0,79$ | - | |

* R_p , R_{wp} - so gering wie mgl.; R_{exp} - $\sim R_{wp}$; GOF - ideal: 1...1,3; Durbin Watson d - ideal: 2; $1-\rho$ - ~ 1

2.4 Differenzialthermoanalyse (DTA, TG; DSC)

Der Differenzialthermoanalyse gehören die Messverfahren an, welche dynamisch, d.h. bei einem auferlegten Temperatur-Zeit-Programm Wärmeströme erfassen. Mess- und Vergleichsprobe sind dabei in Differenz geschaltet. Materialabhängig ergeben sich je nach Temperaturregime charakteristische Kennpunkte der DTA- und DSC-Kurven, deren Flächeninhalt außerdem zur Berechnung von Stoffkenngrößen wie Hydratations- oder Adsorptionsenthalpie herangezogen werden kann.

Die DTA-Messungen kombiniert mit der Thermogravimetrie (TG) dienen in dieser Arbeit vorrangig der Identifikation und Charakterisierung physikalisch gebundenen Wassers im Unterschied zum Kristallwasser der CaSO_4 -Phasen. Diese Messungen werden lediglich bis 300 bzw. 500 °C mit einer Aufheizrate von 2 bzw. 7 K/min durchgeführt. Wobei die höhere Aufheizrate eine günstigere Auflösung (Peaktrennung) mit sich bringt und die geringere Rate eine erhöhte quantitative Genauigkeit (minimierte Temperaturträgheit) bewirkt. Messungen mit 1 K/min brachten keine weiterreichenden Erkenntnisse.

Für die Messung von Adsorptions- und Desorptionswärmen wird ein Calvet-Kalorimeter (DSC) genutzt. Die Messprobe wird bis zum Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen bis zu 24 h im Gerät bei 30 °C und verschiedenen Luftfeuchtigkeiten vorgelagert, anschließend wird durch Aufheizen der Messzelle auf 85 °C desorbiert. Die Luftfeuchtigkeit wird beibehalten, um die gemessenen Wärmeeffekte anschließend unter Zuhilfenahme einer Kalibrierkurve quantitativ auswerten zu können.

2.5 Partikelgrößenverteilung mittels Lasergranulometrie

Die Lasergranulometrie ist eine optische Analyse (Zählverfahren), welche als Ergebnis eine volumenbezogene Korngrößenverteilung liefert. Messprinzipien sind die Fraunhofer-Beugung von Laserlicht sowie Streuungsmuster von polarisiertem Licht bestimmter Wellenlängen nach der Mie-Theorie sowie einer von COULTER patentierten Technologie (PIDS). Die Lichtbrechung, welche durch das Partikel entsteht, ist für die jeweilige Korngröße charakteristisch.

Es werden ideal runde Partikel angenommen. Deshalb werden die Korngrößen als Äquivalentdurchmesser von Kugeln angegeben.

Die Messung erfolgt an einem Coulter LS 230, an welchem Partikelgrößen zwischen 0,04 und 2000 μm mit einer Auflösung von 116 Kornklassen analysiert werden können. Als Dispergiermedium dient Isopropanol. Die Korngrößenanalyse wird ohne Desagglomeration im Ultraschallbad durchgeführt, da dies zu einer undefinierbaren, fortschreitenden Zerkleinerung der instabilen Partikel führt. Die Abbildungen 20 a und b zeigen repräsentativ die Korngrößenverteilungen von REA-Gips und seinen Bindemitteln sowie dessen Beeinflussung durch die thermische Beanspruchung (a) und die Alterung (b). Die scheinbare Partikelvergrößerung nach dem Brennen bzw. nach der Alterung ist auf Agglomeration infolge statischer Aufladung bzw. Zusammenhaften der Partikel aufgrund der adsorbierten Flüssigkeitsschicht zurückzuführen. Nach dem Zerdrücken etwaiger Agglomerate passieren sie das 63 μm -Sieb vollständig.

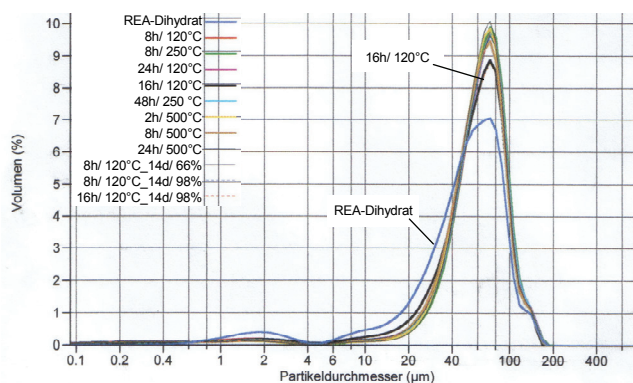


Abb. 20 a: Korngrößenverteilung frisch gebrannter Gipsbinder mit unterschiedlicher Brennbeanspruchung im Vgl. zum Ausgangs-REA-Gips

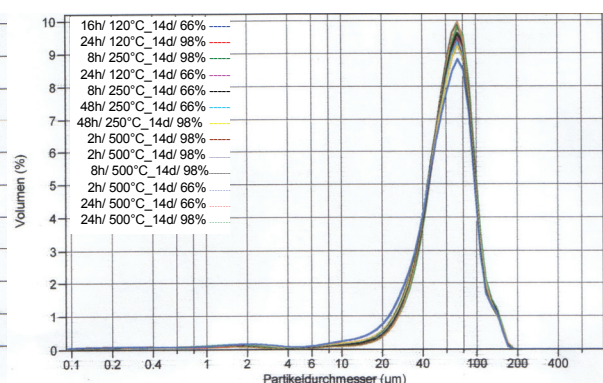


Abb. 20 b: Korngrößenverteilung der Gipsbinder mit unterschiedlicher Brennbeanspruchung nach 14 d künstlicher Alterung bei 98 % rel. LF

2.6 Spezifische Oberfläche und Porenradienverteilung

2.6.1 Spezifische Oberfläche nach BLAINE

Mit dem Durchströmungsverfahren nach BLAINE wird der Strömungswiderstand einer feindispersen Schüttgutprobe gemessen. Dieser steht in direktem Zusammenhang mit der umströmten Fläche der Partikel und liefert so einen Messwert für die „äußere“ Oberfläche. Rauigkeit und Poren bleiben unberücksichtigt. Mit ausreichender Genauigkeit können Oberflächen bis 1,2 m^2/cm^3 gemessen werden. Für Gips ($\rho_{\text{Gips}} = 2,3 \dots 2,4 \text{ g}/\text{cm}^3$) und Gipsbindemittel entspricht dies einer Fläche von etwa 0,5 m^2/g . Die Durchführung des Messverfahrens erfolgt in Anlehnung an DIN EN 196-6: 2008-05.

2.6.2 Spezifische Oberfläche nach BET

Die spezifische Oberfläche nach BET [DIN EN ISO 9277: 2003-05 bzw. ISO 9277: 2010] wird mittels Stickstoffadsorption bestimmt. Im linearen Bereich der Adsorptionsisotherme (BET-Bereich zwischen $p/p_0 = 0,05 \dots 0,3$) kommt die Gleichung von Brunauer, Emmet und Teller zur Anwendung. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen Bedeckungsgrad und Dampfdruck. Mit der Kenntnis des Platzbedarfes für Stickstoff: ($A_{\text{N}_2} = 1,62 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$) kann vom Volumen

der adsorbierten Monoschicht auf die belegte Fläche geschlossen werden. Hierbei werden die für Stickstoff zugänglichen Poren und Rauigkeiten erfasst. So ist die BET-Oberfläche als Summe der äußeren und inneren Fläche aufzufassen.

Aus der Siedetemperatur von $-195,79\text{ °C}$ für Stickstoff ergibt sich ein relativer Mindestdruck von $(p/p_0)_{\min} = 0,00007$. Begrenzt durch die Molekülgröße und den realisierbaren Druck wird für das verwendete Gerät SA 3100 der Firma COULTER Electronics GmbH ein Messbereich zwischen $0,5$ bis $1500\text{ m}^2/\text{g}$ angegeben.

Der BET-Bereich gilt streng genommen für unporöse, makroporöse und mesoporöse Substanzen (Sorptionsisotherme Typ III oder IV). Doch in der aktualisierten ISO-Norm ist die BET-Gleichung unter Anpassung der zu verwendenden Messpunkte (BET-Konstante $C > 0$ und Korrelation der BET-Geraden $> 0,9975$) auch für Mikroporen (Typ I) anwendbar. Für diese galt bisher nur die Langmuir-Gleichung. Die Anwendung der BET-Gleichung in mikroporösen Systemen wie Zeolithen und Aktivkohle wurde inzwischen umfassend verifiziert [ROUQUEROL]. [ATKINS, DÖRFLER]

Eine Messung von A III in den Proben ist durch die notwendige Probenpräparation nicht möglich. Der vorhandene Anhydrit III setzt sich innerhalb der kleinen Probenmenge vollständig zu Halbhydrat um. Der entscheidende Messparameter A III-haltiger Proben bleibt jedoch erhalten. Die Umwandlung von Anhydrit III in Halbhydrat erfolgt lediglich über die Beladung der Kristallgitterkanäle. Demnach ist davon auszugehen, dass sich dieser Vorgang nicht auf die spezifische Oberfläche auswirkt. Allerdings ist zu bedenken, dass das Stickstoffmolekül, obwohl es größtenteils inert ist, eine gewisse Polarität aufweist, so dass eine Affinität zur Anlagerung (im Sinne der Chemisorption) an aktive Zentren, d.h. freie Bindungen an der Partikelgrenzfläche wahrscheinlich ist. Dies ist neben dem ink-bottle-Effekt eine mögliche Erklärung der ausgeprägten Hysterese der Desorptionsmessungen. Die Beobachtung der BET-Werte im Verlaufe der Alterung legt nahe, dass sich die Oberflächenenergie der CaSO_4 -Bindemittel auf die Stickstoffadsorption und somit auf das Messergebnis der BET-Oberfläche auswirkt.

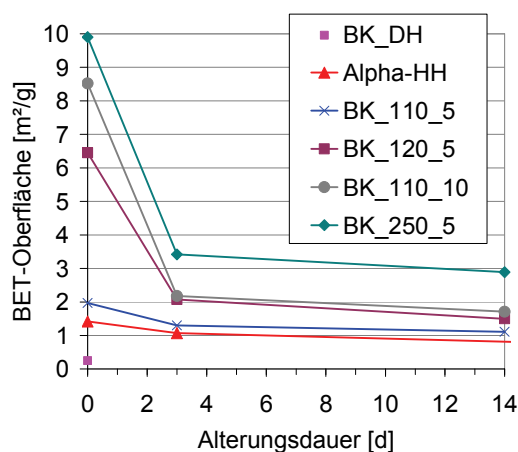


Abb. 21: Abnahme der BET-Oberfläche von Calciumsulfaten infolge einer Alterung bei 98 % rel.LF nach 3 d und 14 d

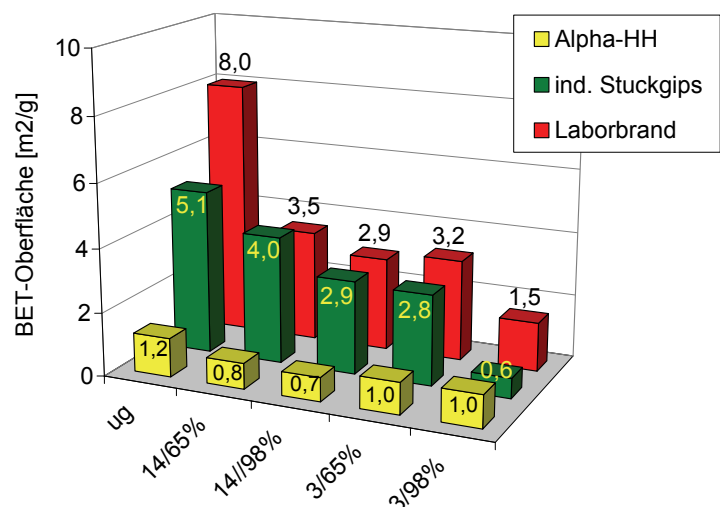


Abb. 22: Verringerung der BET-Oberflächen während 3monatiger Lagerung bei unterschiedlichen LF

Abbildung 21 macht deutlich, dass die größte Abnahme der BET-Oberfläche innerhalb der ersten 3 d einer Alterung bei 98 % rel. LF stattfindet. Wie in der Ergebnisdiskussion gezeigt wird, ist diese Zeit durch eine rein physikalische Anlagerung von Wassermolekülen gekennzeichnet, ohne dass Alterungsdihydrat nachweisbar ist. Außerdem zeigt sich das Absinken der BET-Oberfläche, unabhängig des ursprünglichen A III-Gehaltes, gleichermaßen an den Proben BK110_10 mit 42 %, BK250_10 mit 84 % A III ebenso wie BK120_5 mit nur 3 % A III. Dem Rechnung tragend wird der starke Rückgang der BET-Oberfläche in den ersten Tagen der Alterung insbesondere auf die oberflächenenergetischen Veränderungen infolge der Wasserdampfadsorption zurückgeführt. Desgleichen kommt es bei einer Alterung bei 66 % rel. LF zu einer deutlichen Verringerung der BET-Oberfläche (Abb. 22), bei welcher auch nach 3 Monaten kein Alterungsdihydrat nachweisbar ist. Diesbezüglich bleibt jedoch zu beachten, dass die adsorbierte Flüssigkeitsschicht durchaus geeignet ist, Umkristallisationen hervorzurufen. Insgesamt führen die Ergebnisse zu dem Schluss, dass die Riss- und Hohlraumverkleinerung durch Alterungsdihydrat einen weitaus geringeren Beitrag zur Verringerung der spezifischen Oberfläche leistet als bislang angenommen.

2.6.3 Porenradienverteilung nach BJH

Über die Berechnungsansätze zur Ermittlung der spezifischen Oberfläche hinaus kann mit Hilfe der Stickstoffadsorption auch die Porengrößenverteilung bestimmt werden. Voraussetzung dafür ist, die Poren über einen entsprechenden Druckanstieg vollständig zu füllen. Nach anschließender Desorption können z.B. mit Hilfe der BJH-Methode (Barret, Joyner und Halenda DIN 66134: 1995-09) das Porenvolumen und die den Drücken entsprechenden Porenradien zugeordnet werden. Die kondensierte Phase wird gewöhnlich vollständig desorbiert, so dass nach diesem Schritt eine vollständig monomolekulare Schicht vorliegt. Da die Kelvin-Gleichung, welche den Zusammenhang zwischen Porenradien und der Sättigungsdampfdruckerniedrigung in Kapillaren herstellt, die physikalische Grundlage der BJH-Methode bildet, ist die Anwendbarkeit auf den Mesoporenbereich (2...50 nm) (Kapillarporen) begrenzt.

Tab. 9: Zusammenhang BET-Oberfläche, mittlerer Porendurchmesser und Porenvolumen in Abhängigkeit von Brennregime (Phasenbestand) und Alterung

| Probe | | vor der Alterung | | | | nach 14d Alterung bei 98 % | | |
|------------------|------------|-------------------------------------|-------------------------------|---------------------------|---|-------------------------------|---------------------------|---|
| | | Phasenbestand DH/HH/AIII/AII [%] | BET-OF [m ² /g] | d _{PORE} [nm] | V _{mPORE} [m ³ /g] | BET-OF [m ² /g] | d _{PORE} [nm] | V _{mPORE} [m ³ /g] |
| halbhydrat-reich | 16h/ 120°C | 4/87/8/1 | 6,3 | 13 | 22 · 10 ⁻³ | 1,5 | 10 | 4 · 10 ⁻³ |
| A III-haltig | 24h/ 120°C | 0/82/16/2 | 7,9 | 13 | 28 · 10 ⁻³ | 1,6 | 10 | 4 · 10 ⁻³ |
| A III-reich | 8h/ 250°C | 0/0/79/21 | 11,7 | 15 | 44 · 10 ⁻³ | 4,2 | 13 | 15 · 10 ⁻³ |
| A II-reich | 24h/ 500°C | 0/0/6/94 | 11,3 | 12 | 34 · 10 ⁻³ | 9,0 | 13 | 38 · 10 ⁻³ |

Die Ergebnisse für trocken aus REA-Gips erbrannte Bindemittel zeigen eine eindeutige Tendenz. Sie wird anhand der Tabelle 9 am Beispiel repräsentativer Proben vorgestellt. Vorrangig ist die Einordnung in den Kapillarporenbereich hiermit nachgewiesen. Darüber hinaus zeigt sich mit steigender Brennbeanspruchung die Vergrößerung der inneren Oberfläche als Hauptursache für die Zunahme der BET-Oberfläche bzw. die beiderseitige Abnahme infolge der Alterung. Während die Porendurchmesser in Abhängigkeit der anstehenden Calciumsulfat-

phasen keine signifikanten Unterschiede erkennen lassen und sich erst mit einsetzender Dihydratbildung verkleinern, nimmt das Volumen der Poren mit zunehmender thermischer Beanspruchung zunächst deutlich zu. Mit fortschreitender Bildung von unlöslichem Anhydrit wird diese Entwicklung gestoppt und rückläufig. Auf diese Oberflächenverdichtung durch Anhydrit II ist auch an anderer Stelle (u.a. s. „Diffusionshemmung“ Kap. 4.3.3) zu schließen.

2.7 Messung der Oberflächenenergien

2.7.1 Allgemeines

Die zu betrachtenden Bindemittel sind pulverförmige, poröse, hydrophile, leicht lösliche und reaktive Materialien. Demzufolge sind die Möglichkeiten einer messtechnischen Erfassung der Oberflächenspannung stark eingeschränkt. Kornzerfallsneigung, hohe Lösungsgeschwindigkeit und Reaktivität machen absolute Messungen in Kontakt mit einer Flüssigkeit unmöglich. Aufgrund dessen erweisen sich Messmethoden zur Bestimmung des Zeta-Potenzials (Ladung des Partikels im elektrischen Feld), Kontaktwinkelbestimmung im Tensiometer (Ring- oder Plattenmethode unter Ausnutzung der Benetzbarkeit und Kapillarität), die Washburn-Methode (Kapillarität einer Pulverschüttung) u.ä. als ungeeignet. Somit kann nur ein gasförmiges Medium, mit welchem die Grenzflächenenergie als Potenzial zur Partikeloberfläche bestimmt wird, geeignet sein. Ergänzend kann die Beobachtung bestimmter Merkmale (z.B. Benetzbarkeit, Agglomerationsneigung), die maßgeblich durch die Oberflächenenergie beeinflusst werden, zu aussagefähigen Ergebnissen führen. Beispielsweise ist die vielfach bei Calciumsulfatbindemitteln verwendete Einstreumenge zur Bestimmung des Wasser-Bindemittel-Wertes maßgeblich von der Benetzbarkeit geprägt. Eine geringere Benetzbarkeit (Kontaktwinkel groß) lässt auf eine höhere Oberflächenspannung des Partikels schließen, da die Benetzung auf der Wechselwirkung der jeweils polaren und dispersiven Anteile beider Stoffe beruht [BOHNET].

2.7.2 Inverse Gaschromatographie

Mit Hilfe der inversen Gaschromatographie ist es möglich, spezifische Anteile der freien Oberflächenenergie von Partikeln zu bestimmen. Diese werden im Gegensatz zur Oberflächenspannung (z.B. Zetapotenzial) letztendlich als Energieeinheit erhalten. Im Unterschied zur analytischen Gaschromatographie wird hierbei eine unbekannte Festkörperprobe mittels bekannter Gase untersucht. Diese werden in nahezu unendlicher Verdünnung einem Trägergasstrom injiziert. Mittels unpolarer Gase wird der disperse Anteil der Oberflächenenergie bestimmt. Hierbei lässt sich anhand einer Alkanenreihe der Einfluss der Van-der-Waals-Kräfte nachvollziehen. Mit zunehmender molarer Masse nimmt die Energie zu, die notwendig ist, um die Van-der-Waals-Verbindung adsorbierter Alkane vom Adsorbens zu lösen. Als Messgröße für die Interaktion des Gases mit der stationären Phase dient die Retentionszeit (t_r). Anhand der erhaltenen Regressionsgeraden der Verweilzeiten der verschiedenen Messgase wird die disperse Oberflächenenergie bestimmt [ADOLPHS 1998, 2007]. Die nachfolgenden Gleichungen machen den Zusammenhang zwischen dem berechneten Retentionsvolumen und der Adhäsion deutlich. Dabei setzt sich die adhäsive Kraft aus der Van-der-Waals-Kraft, welche hier gleichbedeutend mit der dispersiven Oberflächenenergie ist, und polaren Wechselwirkungskräften zusammen. Diese spezifischen Wechselwirkungsenergien werden mittels polarer Gase gemessen, die unterschiedlich saure und basische Eigenschaften besitzen.

Freie Energie der Adsorption

$$\Delta G^0 = RT \ln V_R^0 + K = N_A \cdot \alpha \cdot W_A \quad (2.1)$$

 V_R^0 – Retentionsvolumen

R – Gaskonstante

K – Konstante (je nach Referenzzustand)

 α – Platzbedarf des Adsorbats N_A – Avogadro-Konstante**Adhäsionsarbeit**

$$W_A = W_A^D + W_A^P = \gamma_L (1 + \cos \nu) = 2(\sqrt{\gamma_L^D \cdot \gamma_S^D} + \sqrt{\gamma_L^P \cdot \gamma_S^P}) \quad (2.2)$$

 W_A^D – Van-der-Waals-Kraft W_A^P – spezifische, hauptsächlich polare Wechselwirkungskraft γ_L – Oberflächenspannung der Flüssigkeit ν – Kontaktwinkel γ_L^D – dispersiver Anteil der Oberflächenspannung γ_L^P – polarer Anteil der Oberflächenspannung γ_L – Oberflächenspannung des Adsorptivs γ_S – Oberflächenspannung des Adsorbens**Van-der-Waals-Kraft**

$$W_A^D = 2(\gamma_S^D \cdot \gamma_L^D)^{1/2} \quad (2.3)$$

 γ_S^D – Oberflächenspannung des Adsorbens, dispersiver Anteil der Festkörperenergie γ_L^D – Oberflächenspannung des Adsorptivs, dispersiver Anteil des Lösungsmittels/ Messgases

Für eine Reihe von Alkanen gilt dann:

$$RT \ln V_R^0 = 2N_A (\gamma_S^D)^{1/2} \cdot \alpha (\gamma_L^D)^{1/2} + K \quad (2.4)$$

Mit Hilfe der polaren Messgase werden Säure-Base-Konstanten ermittelt. Tabelle 10 zeigt die Säure-Base-Eigenschaften nach Gutmann für die verwendeten Messgase (Lösungsmittel) bei der IGC-Untersuchung.

Tab. 10: Säure-Base-Eigenschaften nach Gutmann der verwendeten Messgase bei der IGC [ALSFASSER, HUHEEY]

| Lösungsmittel* | Donorzahl DZ | Acceptorzahl AZ | Dielektrizitätskonstante ϵ/ϵ_0 |
|----------------|---|-----------------------------------|--|
| Acetonitril | 14,1 | 19,3 | 36 |
| Ethylacetat | 17,1 | - | - |
| Dichlormethan | - | 20,4 | - |
| Ethanol | 19,0 | 37,1 | 24,3 |
| Aceton | 17,0 | 12,5 | 20,7 |
| | ↓ Fähigkeit zu kovalen- ten Bindungen | ↓ Elektrophiles Verhal- ten | ↓ Elektrostatische Wechselwir- kungen |

* Wenngleich die angegebenen organischen Verbindungen in Tabelle 10 der Terminologie nach als Lösungsmittel bezeichnet werden, handelt es sich ausschließlich um Gase, die keine Solvate bilden (Protonenfreie/ aprotische Lösungsmittel, hier entweder unpolar oder gering polar (LEWIS-Basen bzw. Säuren), die nicht dissoziieren).

Durchführung

Es wird ein IGC 2000 (SMS Ltd, London) eingesetzt. Das hier durchgeführte IGC Puls Experiment ist in [ADOLPHS 2005] beschrieben (Abb. 23). Die Proben werden 24 h bei 40 °C im Trockenschrank getrocknet, um die Freie Feuchte zu entfernen. Anschließend wird das Pulver in ein 30 cm langes Glasröhrchen von 3 mm Durchmesser zwischen zwei Glasfaserschichten eingefüllt und definiert verdichtet. Die Probe lagert dann im Helium-Trägergasstrom im Chromatographen vor. Die Messung der „Totzeit“, welche das Gas ohne Wechselwirkung mit der Pulverprobe bis zur Detektion benötigt, erfolgt mit Methan. Die Konzentration der Messgase p/p_0 wird auf 0,04 eingestellt. Die erhaltenen Messwerte der Retentionszeiten stellen Mittelwerte aus Doppelbestimmungen dar.

Für die Messung an ausgesuchten Calciumsulfaten wird die Alkanenreihe Hexan (C_6H_{14}), Heptan (C_7H_{16}), Oktan (C_8H_{18}), Nonan (C_9H_{20}) und Dekan ($C_{10}H_{22}$) für die Ermittlung der jeweiligen spezifischen Adsorptionsenergie bzw. der dispersiven Oberflächenenergie verwendet.

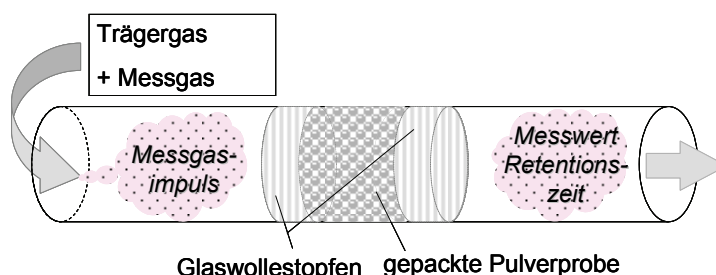


Abb. 23: Prinzip der inversen Gaschromatographie, Darstellung der gepackten Glaskapillare während eines Pulsexperimentes

An zwei Beispielen werden neben der dispersiven Oberflächenenergie im trockenen Gasstrom (0 % rel. LF) außerdem der polare Anteil der Oberflächenenergie und die Säure-Base-Eigenschaften bei Luftfeuchtigkeiten von 65 und 80 % bestimmt. Als Messgase dienen hierzu Acetonitril (C_2H_3N), Ethylacetat ($C_4H_8O_2$), Dichlormethan (CH_2Cl_2), Ethanol (C_2H_6O) und Aceton (C_3H_6O). Die Säure-Base-Eigenschaften an der Partikeloberfläche können anhand der polaren Eigenschaften bestimmt werden, welche sich aus basischen (Elektronendonator-) und aziden (Elektronenakzeptor-) Eigenschaften zusammensetzen. Dabei interagieren die Messgase, welche als Elektronendonator (z.B. Tetrahydrofuran) wirken, mit den sauren Strukturen der Substanzen und Säuren mit den basischen Strukturen.

2.8 Differenzialkalorimetrie

Hydratationswärme (Wärmemenge Q_{max}) und Hydratationsverlauf (Wärmeentwicklungsrate dQ/dt) werden mittels Differenzialkalorimetrie bestimmt. Dies ermöglicht die Beurteilung der Reaktivität hinsichtlich thermodynamischer (Reaktionspotenzial) und kinetischer Aspekte (Induktionsperiode, Reaktionsgeschwindigkeit).

Für die Untersuchungen kommt ein isoperiboles Anfangskalorimeter der Firma ZIAC des Typs DC-I(3) zum Einsatz. Das Messprinzip ist statisch, d.h. es wird ein Gleichgewichtszustand erreicht. Es besteht im Wesentlichen aus der Messung von Differenzialunterschieden (Thermospannung), die unter Beachtung der Wärmeleitfähigkeit auf der Temperaturdifferenz zwischen Messprobe und aushydratisierter Referenzprobe bei konstanter Gerätetemperatur beruhen.

Das Gerät ist für die Messung der Hydratationswärme von schnell reagierenden Calciumsulfatbindemitteln, insbesondere mit Anteilen an Anhydrit III, aufgrund der günstigen Probenapplikation besonders gut geeignet. Dabei werden 5,00 g des Probenmaterials in 5,00 g vortemperiertes deionisiertes Wasser eingestreut und anschließend 15 s händisch (168 U/min) gerührt. Gemessen wird bei Raumtemperatur im klimatisierten Labor (20 °C).

Im Hinblick auf die Zielstellung der Arbeit ist es von besonderem Interesse, die anteiligen Wärmemengen („Phasenwärme“) sowie die maximalen Umsatzraten („Reaktionsintensität“) von Anhydrit III und Halbhydrat innerhalb der Phasengemische anhand der kalorimetrischen Messungen zu bestimmen. Für die Bewertung der mitunter geringen Unterschiede ist die Kenntnis der Messgenauigkeit im Sinne der Reproduzierbarkeit zwingend erforderlich. Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse einer Repräsentativmessung am Beispiel eines industriellen Stuckgipses. Die Messreihe von jeweils 5 nacheinander gemessenen Proben ergibt bei einer Gerätetemperatur von $21,6 \pm 0,4$ °C eine Variation von 5 % des Maximalwertes des „Halbhydrat-Peaks“ (exothermer Ausschlag der Wärmeratekurve infolge der Halbhydrathydratation). Der thermische Effekt von Anhydrit III unterliegt einer Schwankung von 13 %. Diese ist hauptsächlich auf die hohe Reaktionsfreudigkeit von A III mit der Luftfeuchtigkeit während Entnahme, Wägung und Einfüllen der Pulverprobe zurückzuführen. Die gemessene Gesamtwärmemenge unterliegt einer Variation von lediglich 1 % (Messdauer < 24 h).

Tab. 11: Repräsentativmessung der Messwerterfassung (ind. BK-REA-Stuckgips)

| | | Gerätetemperatur [°C] | 1. Maximum dQ_1/dt [J/gh] | 2. Maximum dQ_2/dt [J/gh] | max Q(t) [J/g] |
|-----------------------|----|--------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| Bezeichnung der Probe | S1 | 21,3 | 23,30 | 202,40 | 100,20 |
| | S2 | 21,2 | 22,95 | 186,57 | 99,37 |
| | S3 | 22,2 | 23,71 | 208,82 | 102,16 |
| | S4 | 21,4 | 19,18 | 192,98 | 98,98 |
| | S5 | 21,7 | 17,68 | 209,19 | 101,16 |
| Mittelwert | | 21,60 | 21,36 | 199,90 | 100,40 |
| Varianz | | 0,2 | 7,6 | 99,4 | 1,7 |
| STABW | | 0,4 | 2,7 | 10,0 | 1,3 |
| Variationskoeff. [-] | | 0,02 | 0,13 | 0,05 | 0,01 |

2.9 Konduktometrie

Die Konduktometrie beschreibt ein Verfahren zur Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit durch Messung des elektrochemischen Widerstandes einer Lösung. Der Leitwert ergibt sich aus der Ionenkonzentration der Lösung und ist umgekehrt proportional zum Ohmschen Widerstand. Abb. 24 zeigt nach [FISCHER1994 bzw. MÜLLER2005], wie die Leitfähigkeit mit zunehmender Konzentration der SO_4 -Ionen in der Lösung steigt. Dementsprechend steigt die Leitfähigkeit im

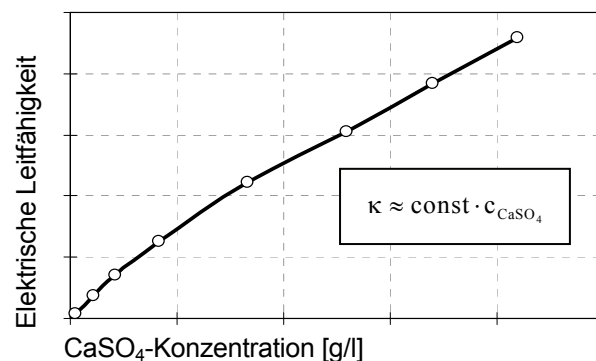


Abb. 24: Zusammenhang zwischen Calciumsulfatkonzentration und elektrischer Leitfähigkeit bei 20 °C [MÜLLER2007]

Stadium der Auflösung des Bindemittels bis zur maximalen Löslichkeit an bzw. solange die Auflösung gegenüber der Kristallisation von Dihydrat überwiegt. Nach Erreichen der maximalen Übersättigung (bzgl. Dihydrat) bzw. mit fortschreitender Hydratation nimmt sie bis zur Sättigungskonzentration von Dihydrat nach vollständigem Umsatz wieder ab. Die gezeigten Kurven sind rechnerisch temperaturkompensiert und werden bei einem Wasser-Bindemittel-Wert von 20 in einem dicht verschlossenen Messglas nach [FISCHER1994, MÜLLER2005] erhalten.

3 Ergebnisse – Feuchtaufnahme

3.1 Ziel der Untersuchungen

Die Ursache der Alterung liegt in der Affinität der Calciumsulfate Feuchtigkeit aufzunehmen. Dabei ist das Feuchtaufnahmeverhalten als Indikator für die Reaktivität des Bindemittels zu sehen. Das Ausmaß der Feuchtaufnahme wird in vielschichtiger Weise von den herstellungsbedingten Eigenschaften beeinflusst. Die Feuchtaufnahme ruft teilweise massive Eigenschaftsänderungen hervor. In diesem Teil der Ergebnisdiskussion sollen die Mechanismen im Einzelnen benannt und geklärt werden, welche der Anlagerung und Bindung der Luftfeuchtigkeit und der alterungsbedingten Veränderungen der Calciumsulfatbindemittel zugrunde liegen.

Es ist zu prüfen, welche Bindemiteleigenschaften das Alterungsverhalten maßgeblich verursachen. Dabei wird zwischen der Affinität zur Wasserdampfadsorption, dem Bindungsvermögen und dem Reaktionsvermögen mit Wasserdampf bzw. der kondensierten Feuchte differenziert. Dementsprechend ist zwischen rein physikalischen Vorgängen, welchen insbesondere Adsorption und Kondensation zuzuordnen sind, sowie Hydratationsvorgängen zu unterscheiden. Diese Unterscheidung kann experimentell durch die Wahl der relativen Luftfeuchte und der Dauer der Feuchtebeaufschlagung erzwungen werden. Hierzu wird die Bildung von Alterungsdihydrat entweder ausgeschlossen (rel. LF = 66 % \leq 75 % bzw. rel. LF > 75 %; $t \leq 3$ d) oder forciert (rel. LF = 98 % > 75 %; $t > 3$ d). Überdies wird bei A III-haltigen Bindern die Feuchte stöchiometrisch herausgerechnet, welche durch Anhydrit III zur Umwandlung in Halbhydrat aufgenommen wird, wenn auf die reine Adsorption geschlossen werden soll.

Im Hinblick auf das Alterungsverhalten sind insbesondere folgende Fragestellungen zu klären:

- Welche Einflussfaktoren wirken sich maßgeblich auf die Feuchtaufnahme aus?
- Welche Mechanismen laufen bei der Alterung ab? Gibt es grundsätzliche Unterschiede bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten und Reaktivitäten der Bindemittel?
- Welchen Einfluss nimmt der Phasenbestand der Bindemittel im Verhältnis zur Oberflächencharakteristik (spezifische Oberfläche, Poren, Oberflächenenergie)?
- Welche Herstellungsparameter begünstigen die Alterungsneigung? Kann durch künstliche Alterung ein Gleichgewichtszustand bzw. eine Stabilisierung erreicht werden, um eine robustere Materialqualität zu erhalten?

3.2 Einflussgrößen auf die Feuchtaufnahme

3.2.1 Allgemeines

Sobald Calciumsulfatbindemittel mit der Feuchtigkeit der Luft in Kontakt kommen, ist eine Massezunahme zu verzeichnen. Sie entspricht der Feuchtaufnahme. Menge und Geschwindigkeit kennzeichnen das Feuchtaufnahmeverhalten. Dieses ist für die jeweiligen Eigenschaften der Bindemittel (Partikelreaktivität) und für die relative Luftfeuchtigkeit charakteristisch.

Als äußere Einflüsse auf das Alterungsverhalten werden im Folgenden die relative Luftfeuchtigkeit und die Dauer der Feuchtelagerung untersucht. Bindemittelseitige Einflussfaktoren sind Phasenzusammensetzung bzw. Reaktivität der einzelnen Mineralphasen sowie die Ober-

flächencharakteristik der Partikel. Die Oberflächencharakteristik umfasst dabei die spezifische Oberfläche und die Oberflächenenergie. Die genannten Eigenschaften der Bindemittel werden anhand von Dehydratationsgrad, Mahlfineinheit und mechanischer Aktivierung variiert.

3.2.2 Relative Luftfeuchtigkeit

Die Untersuchungen zum Feuchtaufnahmeverhalten bei unterschiedlichen relativen Luftfeuchtigkeiten werden am Beispiel von zwei Messreihen aufgezeigt, deren künstliche Alterung bei 98 % und 66 % rel. LF stattfindet. Die Abbildungen 25 u. 26 zeigen einen industriell hergestellten Stuckgips (4) und einen Laborbrand (8). Beide sind aus REA-Gips erbrannt. Sie werden exemplarisch einem industriellen Alphaaldehydhydrat (1) gegenübergestellt. Die Massezunahme zeigt im Gegensatz zum später dargestellten physikalisch gebundenem Wasser (u.a. Freie Feuchte) das insgesamt physikalisch angelagerte und chemisch eingebundene Wasser. Sie wird über einen Zeitraum von 90 Tagen beobachtet.

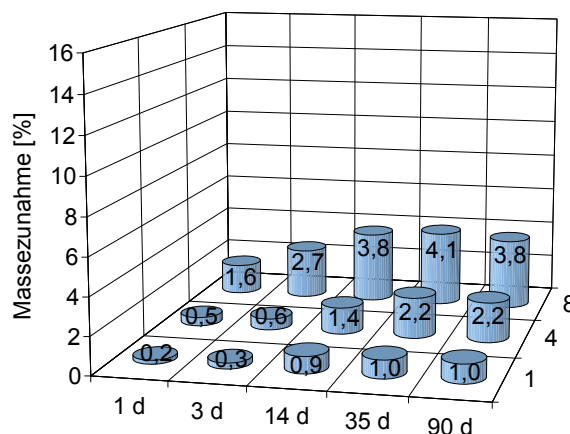


Abb. 25: Massezunahme in Abh. der Bindemittelart und der Dauer der Feuchteinwirkung bei 66 % rel. LF

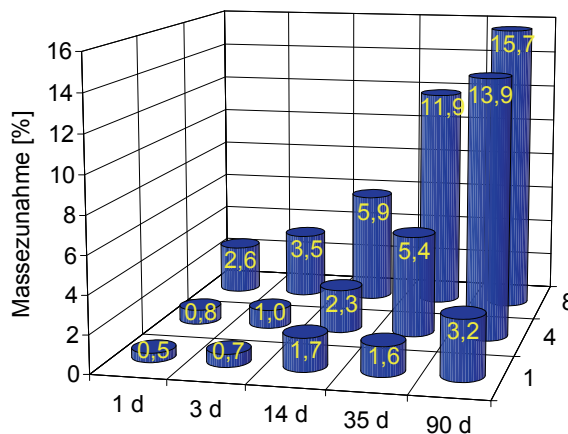


Abb. 26: Massezunahme in Abh. der Bindemittelart und der Dauer der Feuchteinwirkung bei 98 % rel. LF

- 1) Alphaaldehydhydrat: DH/HH/AIII/AII = 0/98/0/2 [%] (BET = 1,2 m²/g)
 4) Industriestuckgips: DH/HH/AIII/AII = 0/96/0/4 [%] (BET = 5,1 m²/g)
 8) Laborgipsbinder REA12h/ 120°C: DH/HH/AIII/AII = 2/45/42/11 [%] (BET = 6,8 m²/g)

Es zeigt sich, dass die Massezunahme bei einer relativen Luftfeuchtigkeit von 66 % im Vergleich zu einer Luftfeuchte von 98 % insgesamt deutlich geringer ist. Aus dem geringeren Wasserdampfdruck der Umgebung folgt demnach ein niedrigerer Adsorptionsgrad. Überdies macht der Vergleich der beiden Abbildungen die Größenverhältnisse zwischen physikalisch und chemisch bedingter Feuchtaufnahme deutlich.

Wie in [NOWAK 2006 u. 2009] bereits veröffentlicht und in den nachfolgenden Kapiteln genauer ausgeführt, kommt es bei 66 % rel. LF, abgesehen von der A III-Umwandlung, ausschließlich

zur physikalischen Bindung der Luftfeuchtigkeit (s.a. Kap. 3.3 insbes. 3.3.2). Rein physikalisch werden in Abb. 25 maximal 2,2 % vom A III-freien Stuckgips (4) aufgenommen. Alphahalbhydrat, welches durch seine geringe spezifische Oberfläche gekennzeichnet ist, adsorbiert nur 1,0 %. Die höheren Werte des Laborbrandes (8) sind auf den Anteil an Anhydrit III zurückzuführen. Er erfordert stöchiometrisch 2,6 % Wasser, um sich in Halbhydrat umzuwandeln. Demnach hat der Laborbrand maximal 1,5 % Feuchte (4,1 % – 2,6 %) adsorbiert. In einigen Fällen ist wie hier (8) nach Erreichen einer maximalen Massezunahme wieder ein Rückgang zu verzeichnen. Aufgrund der beobachteten permanenten Veränderung der Bindungsverhältnisse von Freier Feuchte und stärker adsorbiertem Wasser (s. Kap. 3.3.3) ist auch ohne eine mögliche Kapillarkondensation mit einer Veränderung des Gleichgewichtszustandes zwischen adsorbierter Phase und umgebender Gasphase zu rechnen. Diesbezügliche Untersuchungen lassen darauf schließen, dass sich die vormals stärkeren physikalischen Bindungskräfte im Laufe der Absättigung der Oberflächenenergie verringern und es bei konstanter Freier Feuchte (Gleichgewichtsfeuchte) zu einem Rückgang der Masse kommt.

Die erhöhte Massezunahme der bei 98 % gealterten Proben in Abbildung 26 kennzeichnet in den ersten Tagen der Alterung eine erhöhte Menge adsorbierten Wassers bei höherer Luftfeuchtigkeit. Überdies zeigt sie die Umwandlung in Dihydrat an. Außerdem ist zu schlussfolgern, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit gegenüber der geringeren Luftfeuchtigkeit erhöht ist. Für die vollständige Umsetzung von 100 % Halbhydrat in Dihydrat werden stöchiometrisch 14,71 % und von 100 % Anhydrit 20,92 % Kristallwasser (KW) aufgenommen. Daraus ist ersichtlich, dass sich die Binder der Betaform (4 und 8) nach 90 Tagen nahezu vollständig umgesetzt haben (z.B. Probe 8: $45 \% \text{ HH} \times 0,1471 + (11 \% \text{ AII} + 42 \% \text{ AIII}) \times 0,2092 = 6,6 \% + 11,1 \% = 17,7 \% \text{ KW}$ bei stöchiometrisch vollständigem Umsatz). Da die Dihydratbildung thermodynamisch eine Kondensation der Luftfeuchtigkeit voraussetzt (s. Kap. 4.2), wird anhand der Alphahalbhydratprobe in Abbildung 26 deutlich, dass es aufgrund der geringen Porosität dieses Materials nur in geringem Umfang zur Kapillarkondensation kommt. Die Bildung von Alterungsdihydrat, welche bei Alphahalbhydrat offenbar vor allem auf der Oberflächenkondensation beruht, schreitet nur äußerst langsam voran.

Die Abbildungen 27 und 28 zeigen die Feuchteaufnahme innerhalb einer Alterungsdauer von 14 d einer anderen Messreihe labormäßig erbrannter Binder aus einem Braunkohlen-REA-Gips. Durch unterschiedliche Brennregime differieren sie in Phasenzusammensetzung, BET-Oberfläche und Partikelporosität. Die Proben zeigen einen im Vergleich zu anderen Messreihen stark verlangsamten Sorptionsfortschritt. Infolge einer hohen Probemenge A III-reichen Materials ist die Luftfeuchtigkeit im Exsikkator über den gesamten Alterungszeitraum stark herabgesetzt (s.a. Abb. 31 a). Selbst nach 14 d hat sich bei einer angestrebten Luftfeuchtigkeit von 66 % der Gehalt an Anhydrit III der Probe 8h/ 250°C nicht vollständig umgewandelt. Tabelle 12 zeigt die mittels NCP nachgewiesenen A III-Anteile nach 1, 3 und 14 Tagen Alterung. Hieran ist der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf die Geschwindigkeit der Feuchteaufnahme bzw. der Anhydrit III-Umwandlung ersichtlich.

Abbildung 27 verdeutlicht die Geschwindigkeit der Massezunahme. Die A III-armen Proben weisen bei 66 % rel. LF kaum Unterschiede darin auf. Bei reiner Adsorption äußern sich Besonderheiten in Phasenzusammensetzung, BET-Oberfläche und Partikelporosität demnach

erst anhand des erreichten Maximalwertes in signifikanter Weise. Dies bedeutet, dass die Adsorptionsgeschwindigkeit nicht maßgeblich von den bindemittelseitigen Eigenschaften beeinflusst wird, sondern vor allem von der Höhe der relativen Luftfeuchtigkeit.

Tab. 12: Nass-chemisch ermittelte Phasenanteile an A III der Probe 8h/ 250°C nach Einwirkung unterschiedlicher Luftfeuchten und Lagerungszeiten

| Luftfeuchten | Einwirkungsdauer der Luftfeuchtigkeit | | | |
|--------------|---------------------------------------|------------|------------|------------|
| | ohne | 1 d | 3 d | 14 d |
| 66 % rel. LF | 79 % A III | 70 % A III | 60 % A III | 21 % A III |
| 98 % rel. LF | 79 % A III | 42 % A III | 0 % A III | 0 % A III |

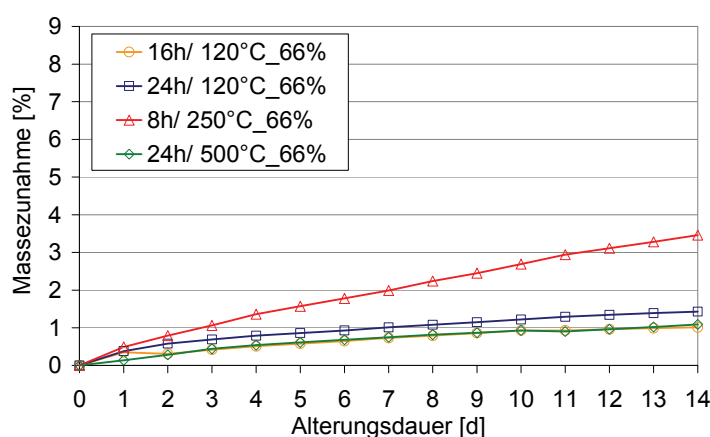


Abb. 27: Feuchtaufnahmeverhalten bei 66 % rel. LF von labormäßig aus BK-REA-DH erbrannten Bindern

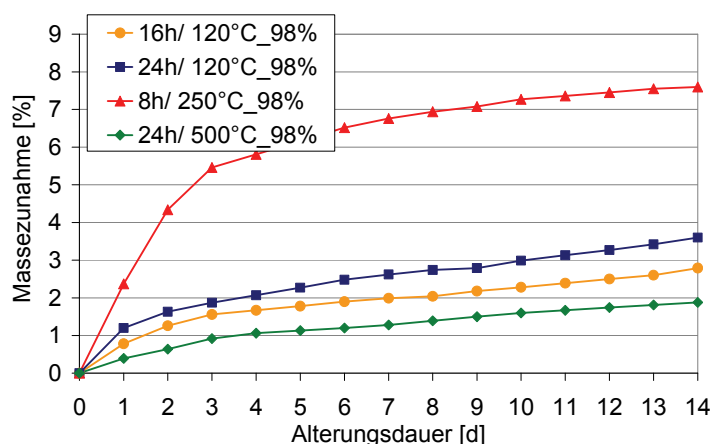


Abb. 28: Feuchtaufnahmeverhalten bei 98 % rel. LF von labormäßig aus BK-REA-DH erbrannten Bindern

halbhydratreich: 16h/ 120°C: DH/HH/AIII/AII = 4/87/8/1 % (BET = 6,3 m²/g)

A III-haltig: 24h/ 120°C: DH/HH/AIII/AII = 0/82/16/2 % (BET = 7,9 m²/g)

A III-reich: 8h/ 250°C: DH/HH/AIII/AII = 0/0/79/21 % (BET = 11,7 m²/g)

A II-reich: 24h/ 500°C: DH/HH/AIII/AII = 0/0/6/94 % (BET = 11,3 m²/g)

Anhand der Anhydrit III-reichen Probe (8h/ 250°C) wird durch die starke Verzögerung der Feuchtaufnahme außerdem deutlich, dass die Wasseraufnahme durch Anhydrit III nahezu linear verläuft (Abb. 27). Demgegenüber nähert sich die Sorption der anderen Calciumsulfate eher asymptotisch einem Wert. Demzufolge ist eine lineare Massezunahme als Hinweis auf die chemische Einbindung von Kristallwasser zu sehen. Sie ist bei 98 % rel. LF erst nach dem vollständigen Umsatz in Dihydrat beendet. Sie wird, dem geringen Umfang der Feuchtesorption entsprechend, leicht durch die sich einstellende Gleichgewichtsfeuchte überlagert. Der Verlauf der Feuchtaufnahme der Proben 16h/120°C, 24h/ 120°C und 24h/ 500°C bei 98 % rel. LF weist in Abbildung 28 dementsprechend anhand des asymptotischen Verlaufes der

ersten drei Tage auf eine Sorption hin (die geringen Anteile an A III sind innerhalb von 24 h abgebaut), während die annähernd lineare Massezunahme ab dem 3ten Tag einen Hinweis auf eine alterungsbedingte Dihydratbildung liefert.

Der Einfluss der relativen Luftfeuchtigkeit auf das Feuchtaufnahmeverhalten lässt sich folgendermaßen zusammenfassen:

Die relative Luftfeuchtigkeit hat maßgeblichen Einfluss auf die Menge der adsorbierten Feuchte und wirkt sich merklich auf die Geschwindigkeit der Adsorption bis zum Erreichen der maximalen Menge aus. Darüber hinaus beeinflusst sie die Geschwindigkeit der Anhydrit III-Umwandlung in Calciumsulfathalbydrat.

3.2.3 Gleichgewichtsfeuchte

Durch die Ermittlung der Gleichgewichtsfeuchte ist zu überprüfen, in welcher Weise die physikalische Anlagerung von Wasser von den Bindemittleigenschaften abhängt. Hierzu werden halbhydrat-, A III- und A II-reiche Proben 84 d einer relativen Feuchte von 66 % ausgesetzt.

Bei dieser Luftfeuchte stellt sich bei allen Proben ein Gleichgewicht ein, ohne dass Dihydrat entsteht. Abbildung 29 zeigt, dass die halbhydratreichen Binder (120 °C) im Vergleich zu den A III- (250 °C) und A II-reichen (500 °C) Bindern die niedrigste Massezunahme aufweisen.

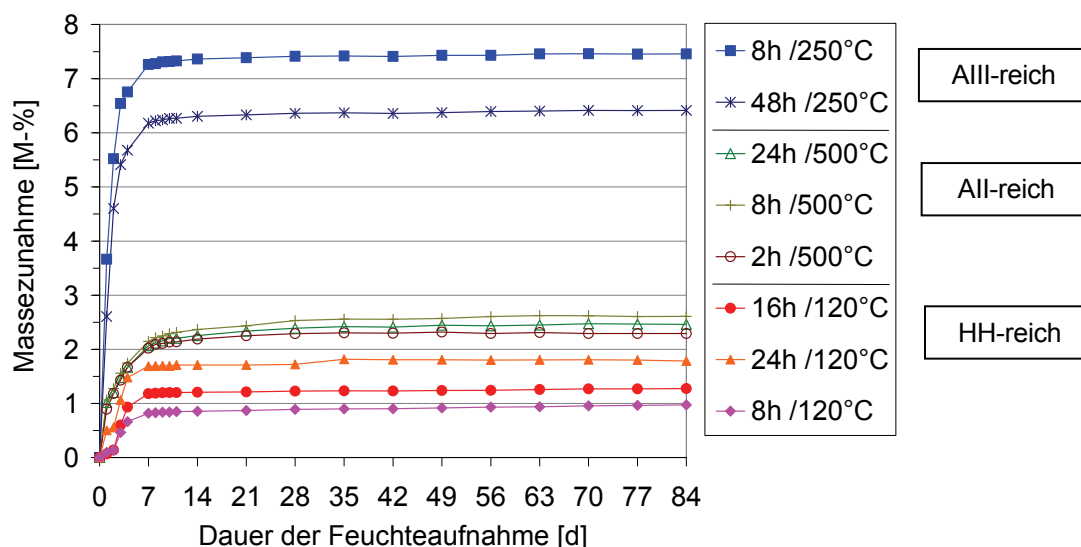


Abb. 29: Gleichgewichtsfeuchte verschiedener labormäßig aus BK-REA-Gips erbrannter Binder bei Lagerung bei 66 % rel. LF

Brennregime (DH/HH/AIII/AII [%]; BET-OFF [m²/g])

8h/120 °C (43/57/0/0; 2,3)

16h/ 120 °C (4/87/8/1; 6,3)

24h/ 120 °C (0/82/16/2; 7,9)

8h/ 250 °C (0/0/79/21; 11,7)

48h/250 °C (0/0/77/23; 12,1)

2h/ 500 °C (0/0/13/87; 12,7)

8h/ 500 °C (0/0/5/95; 13,0)

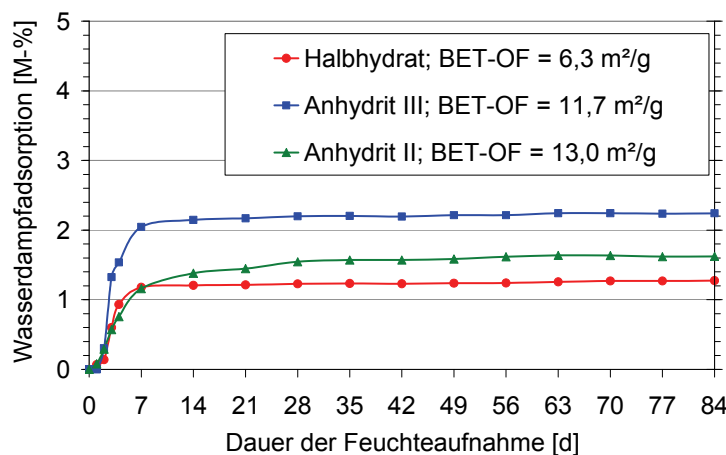
24h/ 500 °C (0/0/6/94; 11,3)

Die A III-reichen Proben zeigen die höchste Massezunahme. Sie entspricht dem hohen Anteil an Kristallwasser, welches zur Halbhydratbildung benötigt wird, sowie einem darüber hinausgehenden Anteil adsorbierten Wassers. Doch auch vergleichbare A III-Gehalte zeigen Unterschiede. Die länger gebrannte A III-Probe (48h/ 250 °C) nimmt trotz vergleichbarem Phasenbestand und BET-Oberfläche merklich weniger Feuchte auf als die Probe 8h/ 250 °C. Da sich lediglich der Anteil an Anhydrit II infolge der längeren Brenndauer stabilisiert und zu einem

größeren Teil der unlöslichen Form entspricht, ist hierin ein Zusammenhang zwischen den mineralphasenspezifischen Eigenschaften der Partikeloberfläche und der Sorption zu sehen. Die A II-Proben zeigen keine signifikanten Unterschiede in Abhängigkeit der Brenndauer.

Abbildung 30 zeigt in einem vergrößerten Maßstab ausgewählte Proben aus Abbildung 29. Ihnen wurde die stöchiometrische Feuchtigkeitsmenge rechnerisch abgezogen, welche die A III-Umwandlung erfordert. Somit entspricht die Massezunahme ausschließlich der adsorbierten Feuchte. Hieran wird deutlich, dass die Gleichgewichtsfeuchte unabhängig von der Anwesenheit von Anhydrit III für jedes Bindemittel spezifisch ist. Die Einflüsse von Phasenzusammensetzung und BET-Oberfläche wirken sich dabei wechselseitig aus.

Die A III-reiche Probe besteht nach der A III-Umwandlung wie die halbhydratreichen Proben überwiegend aus Halbhydrat, sorbiert jedoch deutlich mehr Feuchte. Dies kann insbesondere anhand der annähernd doppelt so hohen BET-Oberfläche begründet werden. Inwieweit ein Unterschied zwischen dem Halbhydrat aus A III und dem erbrannten Betahalbhydrat besteht, ist im Weiteren zu prüfen. Da die A II-Probe in Abbildung 30 trotz nochmals erhöhter Oberfläche eine geringere Sorptionsfeuchte aufweist, ist auf eine geringere Affinität der Mineralphase A II zur Wasserdampfadsorption gegenüber Halbhydrat zu schließen.



Halbhydrat: 16h/ 120°C
 Anhydrit III: 8h/ 250°C
 Anhydrit II: 8h/ 500°C

Abb. 30: Gleichgewichtsfeuchte ausgewählter labormäßig aus BK-REA-Gips erbrannter Binder bei Lagerung bei 66 % ohne Massezunahme infolge AIII-Umwandlung

Bei vergleichbarem Phasenbestand (nach dem A III-Abbau) verursacht eine zunehmende Oberfläche eine Zunahme der adsorbierten Feuchte. Die chemische Zusammensetzung kann jedoch gegenüber der spezifischen Oberfläche maßgebend werden.

Ein weiteres Charakteristikum stellt der Zeitpunkt dar, an dem die Gleichgewichtsfeuchte (Massekonstanz, $\Delta m \leq 0,01 \%$) erreicht wird. Dieser sagt etwas über die Geschwindigkeit der Adsorption, welche von verschiedenen Einflüssen geprägt ist, aus. Die Gleichgewichtsfeuchte nimmt mit Zunahme von Dehydratationsgrad und BET-Oberfläche höhere Werte an. Neben der Menge der adsorbierten Feuchte ist unter Einbeziehung der Ergebnisse aus Abbildung 25 festzustellen, dass das Sorptionsgleichgewicht umso früher erreicht wird, je reaktiver das Bindemittel ist. Dabei erreichen Anhydrit III- und Anhydrit II-reiche Proben das Gleichgewicht zuerst. Weil deren Halbhydrat infolge der Umwandlung von Anhydrit III entsteht und sie überdies eine hohe BET-Oberfläche aufweisen, liegt es nahe, dies als Begründung zu sehen. Daran schließen sich frisch gebrannte Betahalbhydrate („120er-Proben“ in Abb. 29) und industrieller Stuckgips an. Alphahalbhydrat benötigt die längste Zeit.

Im Ergebnis der bislang gewonnenen Erkenntnisse wird der Begriff der Oberflächenreaktivität eingeführt. Er wird in den folgenden Abschnitten näher herausgearbeitet. Mit dieser Kombination aus der Reaktivität, welche primär aus der Phasenzusammensetzung, aber auch aus der BET-Oberfläche abzuleiten ist, ist die Wasserdampfaufnahme nahezu vollständig erklärbar.

3.2.4 Phasenzusammensetzung

Anhydrit III

Sofern Anhydrit III vorhanden ist und dieser mit Luftfeuchtigkeit in Kontakt kommt, stellt dessen sofortige Umwandlung in Halbhydrat den dominierenden Alterungsprozess dar. Dieser Vorgang ist bei genügend zugänglicher Oberfläche und kleiner Schichtdicke (Schütthöhe) des Partikelhaufwerks schnell abgeschlossen. Darüber hinaus verursacht die Aufnahme von 6,21 % Wasser pro CaSO_4 -Molekül den weitaus größten Anteil der Massezunahme während der Alterung. Die Abbildungen 25, 26 und 30 zeigen dies deutlich an verschiedenen Messreihen im Vergleich zu halbhydrat- und A II-reichen Proben.

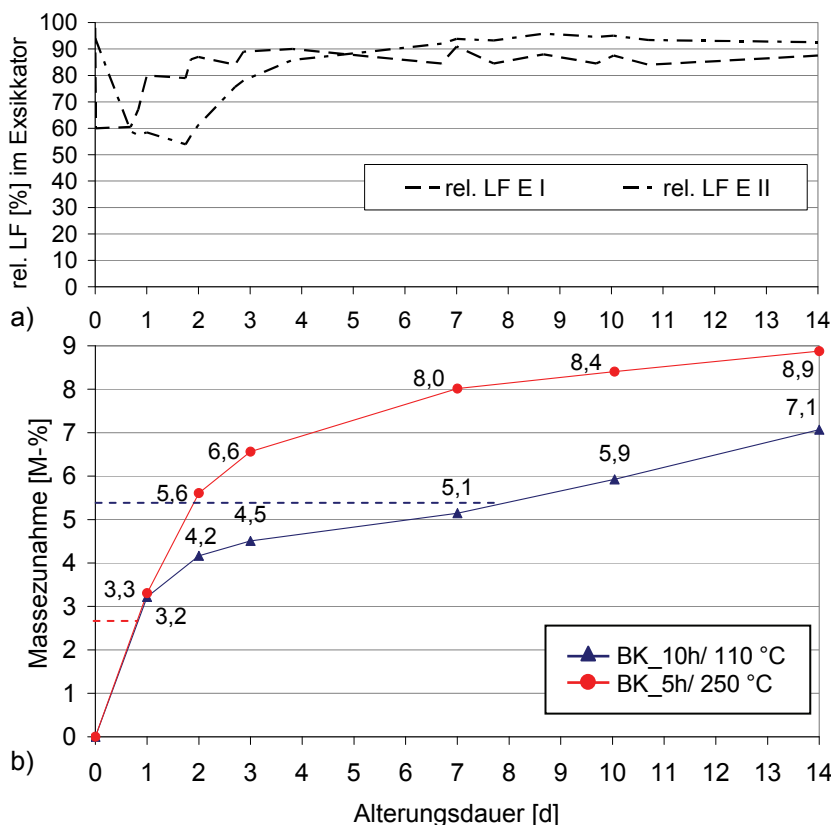


Abb. 31 a, b: Absenken der rel. Luftfeuchtigkeit im Exsikkator (a) und Feuchtaufnahme (b) von unterschiedlich A III-haltigen Proben bei Lagerung über Wasser

a) E I – Exsikkator I
(BK_10h/ 110 °C)
E II – Exsikkator II
(BK_5h/ 250 °C)

b) gestrichelt: stöchiometrisch notwendige Wassermenge zur vollständigen Umwandlung von A III
(DH/HH/AIII/AII [%]; BET [m^2/g]):
BK_10h/ 110 °C: (0/54/42/4; 9)
BK_5h/ 250 °C: (0/2/84/14; 10)

Bei einer optimierten Schichtdicke von 8 mm und ausreichend hoher Luftfeuchtigkeit kann A III je nach vorhandener Menge innerhalb von 24 h (Probe 10h/110 °C in Abb. 31 b) bzw. 72 h (s. Tab. 12) vollständig abgebaut werden. Hierbei ist die Wirkung von A III als Trocknungsmittel (Abb. 31 a) zu berücksichtigen. Bei vergleichbarer Probemenge in den gleich großen Exsikkatoren E I und E II nimmt die rel. Luftfeuchtigkeit in E II aufgrund der doppelt so hohen A III-Menge der Probe 5h/ 250 °C (Abb. 31 b) nachhaltiger ab. In beiden Fällen sinkt die Luftfeuchtigkeit innerhalb der ersten 24 h von etwa 98 bis auf 60 % ab. Während sie in E I nach vollständigem Abbau von A III wieder rasch ansteigt, nimmt sie in E II nur allmählich zu.

Abb. 32 zeigt den Einfluss der Brennbeanspruchung auf die Feuchtaufnahme von Anhydrit III bei 98 % rel. LF. Die gestrichelte Linie kennzeichnet die notwendige Menge an Feuchtigkeit für eine vollständige Umwandlung von A III in Halbhydrat. Eine bis zu 24 h ansteigende Brenndauer verursacht bei vergleichbaren Anhydrit III-Gehalten und BET-Oberflächen eine tendenziell verlangsamte Feuchtaufnahme. Erst nach 14 d Alterung erreichen die Proben bei 98 % rel. LF die gleiche Massezunahme. Da sich die Proben vornehmlich im zunehmenden Gehalt an unlöslichem Anhydrit (A IIu) bzw. der abnehmenden Reaktionsgeschwindigkeit von Anhydrit II unterscheiden, ist demnach auch die unterschiedliche Geschwindigkeit der Feuchtaufnahme der „250er-Proben“ in Abbildung 29 auf den Einfluss von A II zurückzuführen.

Im Gegensatz zur reinen Sorption bei 66 % beinhaltet die gezeigte Feuchtaufnahme außerdem eine teilweise Umwandlung zu Dihydrat. Daher bedingt die verlangsamte Massezunahme sowohl eine verminderte Adsorptionsgeschwindigkeit von A II gegenüber Halbhydrat als auch eine verlangsamte Dihydratbildung mit steigendem A II-Anteil. Die 250°C-Proben zeigen in Abb. 27 bei 66 % dahingegen eine vergleichbare Adsorptionsgeschwindigkeit.

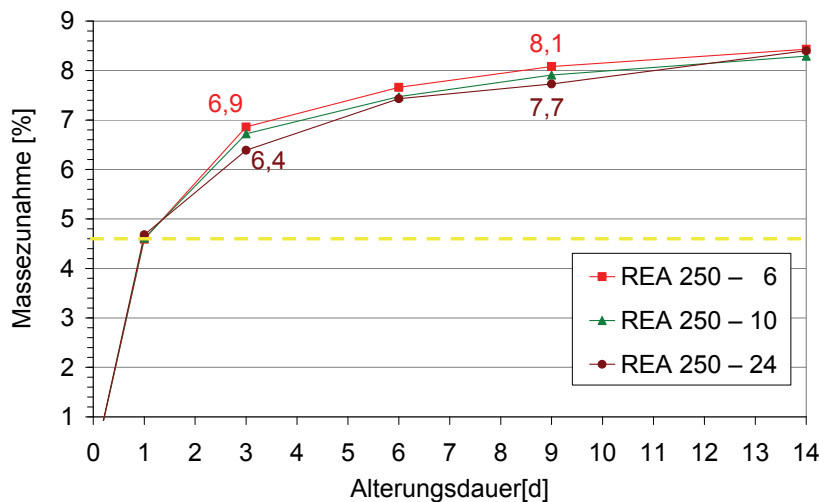


Abb. 32: tendenziell verminderte Feuchtaufnahme von Halbhydrat aus A III infolge steigender Brennbeanspruchung (Brenndauer) bei 98 % rel. LF

DH/HH/AIII/AII [%] (BET [m²/g]): 6h/250°C: 0/11/74/15 (11); 10h/250°C: 0/6/74/20 (11); 24h/250°C: 0/4/75/21 (11)

Halbhydrat

Nachdem Anhydrit III vollständig abgebaut ist, kommt es zur Adsorption von Feuchtigkeit. Ab diesem Zeitpunkt wird Freie Feuchte nachgewiesen. Die Halbhydratalterung setzt ein. Hierbei bleibt zu beachten, dass Betahalbhydrat, bei welchem kein Anhydrit III im Herstellungsprozess entstanden ist, sofort Feuchtigkeit anlagert, während A III-haltige Binder erst nach dem Anhydrit III-Abbau Wasserdampf adsorbieren. Abbildung 33 zeigt dies an einem Beispiel. Hieraus ist außerdem ersichtlich, dass infolge der höheren Reaktivität des A III-haltigen Binders die für die A III-Umwandlung benötigte Zeit von 1 d schnell aufgeholt wird. Aufgrund dessen setzt die Umwandlung von Halbhydrat in Alterungsdihydrat bei beiden Bindern nahezu zeitgleich ein.

Überdies dient der Vergleich von Betahalbhydrat gegenüber Halbhydrat, welches überwiegend aus Anhydrit III entstanden ist, der Beurteilung des Alterungsverhaltens beider Halbhydratformen. Auch diese Abbildung zeigt auf, dass der vormals A III-reiche Binder 6h/ 250°C mehr Feuchtigkeit adsorbiert.

Bevor es zu einer anfänglichen Dihydratbildung kommt, ist in Abbildung 33 innerhalb der ersten 5 Tage folgendes Sorptionsverhalten festzustellen: Abzüglich des Tages, welcher für die A III-Umwandlung benötigt wird, führt eine um 32 % größere Oberfläche der A III-Probe im Zeitraum von etwa 4 d insgesamt zu einer 66 % höheren Massezunahme als nach 5tägiger Sorption von Betahalbhydrat. Von der insgesamt sorbierten Feuchte von 2,8 % sind jedoch nur 1,7 % als Freie Feuchte nachweisbar. Die Adsorptionsmenge beim Betahalbhydrat 24h/ 110°C stimmt währenddessen mit der ermittelten Freien Feuchte überein.

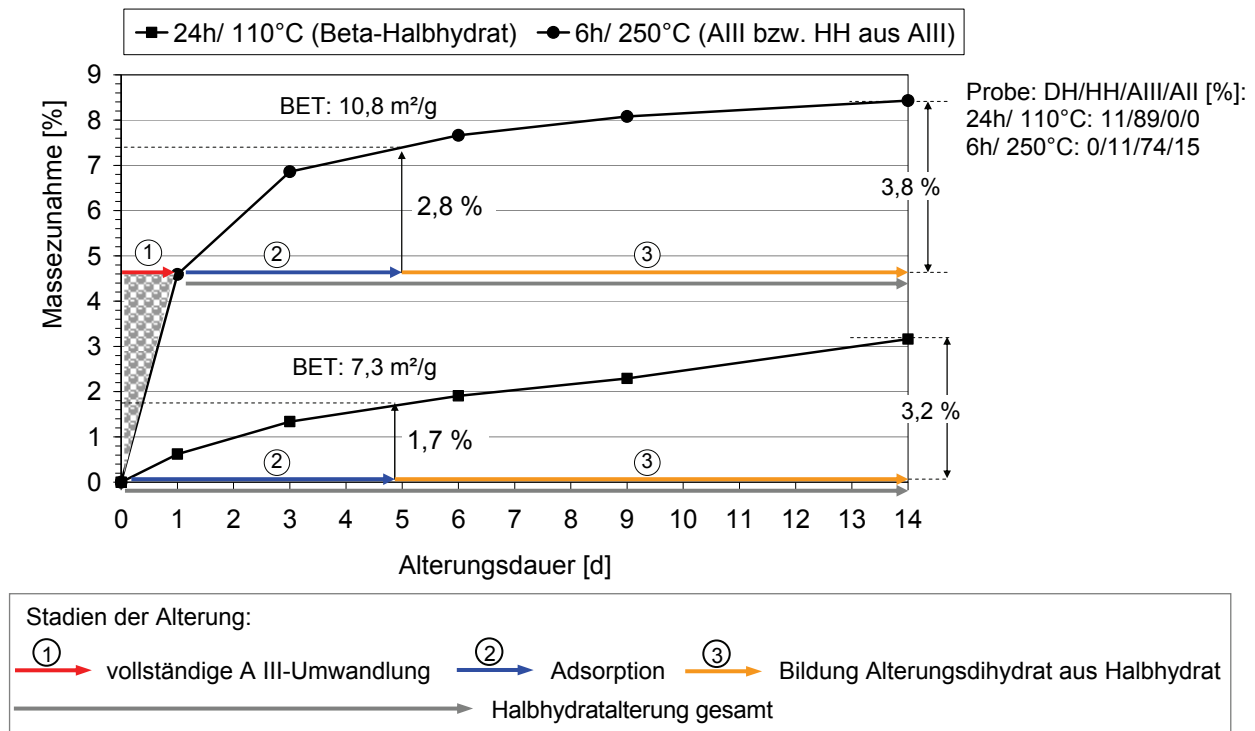
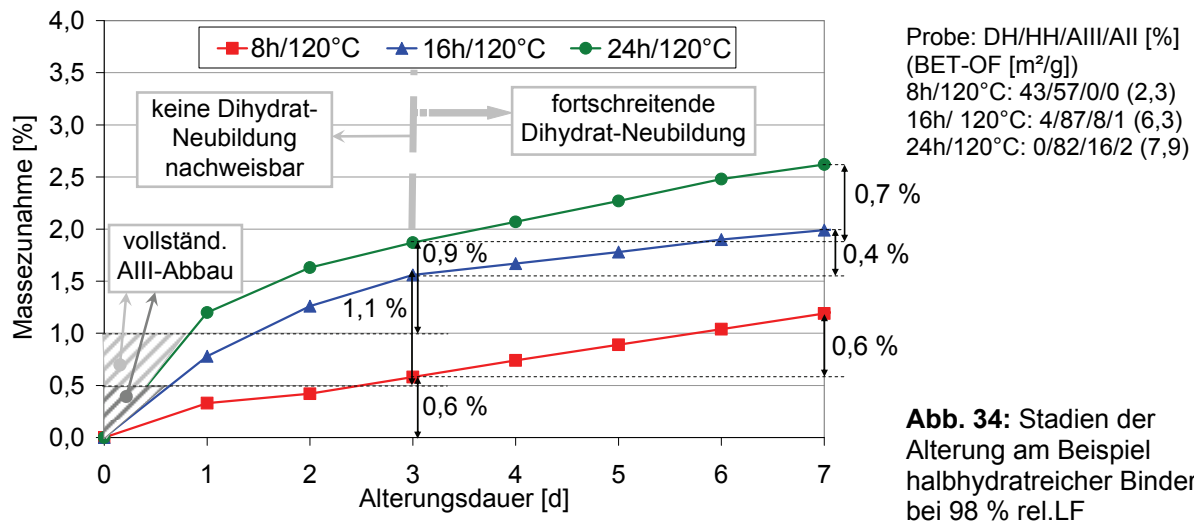


Abb. 33: Massezunahme infolge A III-Umwandlung und Halbhydratalterung von Betahalbhydrat und Halbhydrat aus A III (Laborbrände aus REA-Gips) und Einteilung in Stadien der Alterung

Eine weitere Messreihe zeigt in Abbildung 34 das unterschiedliche Alterungsverhalten verschiedener Betahalbhydratbinder auf. Der unvollständig gebrannte, verhältnismäßig wenig reaktive Binder 8h/120 °C zeigt im Vergleich zu den reaktiveren Betahalbhydraten 16h/120°C und 24h/ 120°C, insbesondere aufgrund seiner geringen BET-Oberfläche eine deutlich verminderte Sorptionsneigung. Die Halbhydratgehalte der reaktiveren Proben sind nach dem Anhydrit III-Abbau ähnlich. Beide weisen trotz unterschiedlicher BET-Oberfläche eine vergleichbare Sorptionsmenge von 0,9 bzw. 1,1 % auf. Dies macht deutlich, dass über die BET-Oberfläche hinaus weitere, z.T. gegenläufige Mechanismen, wirksam sind. In Abb. 34 handelt es sich um die Messreihe mit nur langsamem Alterungsfortschritt (s.a. Abb. 28). Es ist möglich, dass die Sorption der A III-haltigen Probe im Gegensatz zur A III-freien Probe nach 72 h noch nicht abgeschlossen ist und der Maximalwert der Adsorptionsmenge erst später erreicht wird. Die Feuchtaufnahme nach mehr als 72 h, welche mit der Dihydratbildung verbunden ist, zeigt für alle Betahalbhydrate ähnliche Werte an.



Anhydrit II

Es wurde bereits anhand der Abbildungen 29 und 32 gezeigt, dass der auf der Partikeloberfläche entstandene Anhydrit II die Geschwindigkeit der Feuchtaufnahme des darunter befindlichen Halbhylrates mindert. Außerdem zeigt Anhydrit II gegenüber Halbhylrat geringere Adsorptionsmengen. Diese geringere Affinität zur Feuchtaufnahme nimmt mit steigender Brennbeanspruchung weiter ab. Dies ist an Anhydrit II-Bindern bei 98 % rel. LF erkennbar (Abb. 35 a und b). Die am längsten gebrannte Probe weist die geringste Feuchtigkeitsmenge und Geschwindigkeit der Feuchtaufnahme auf. Dies ist nicht allein auf die verringerte BET-Oberfläche zurückzuführen.

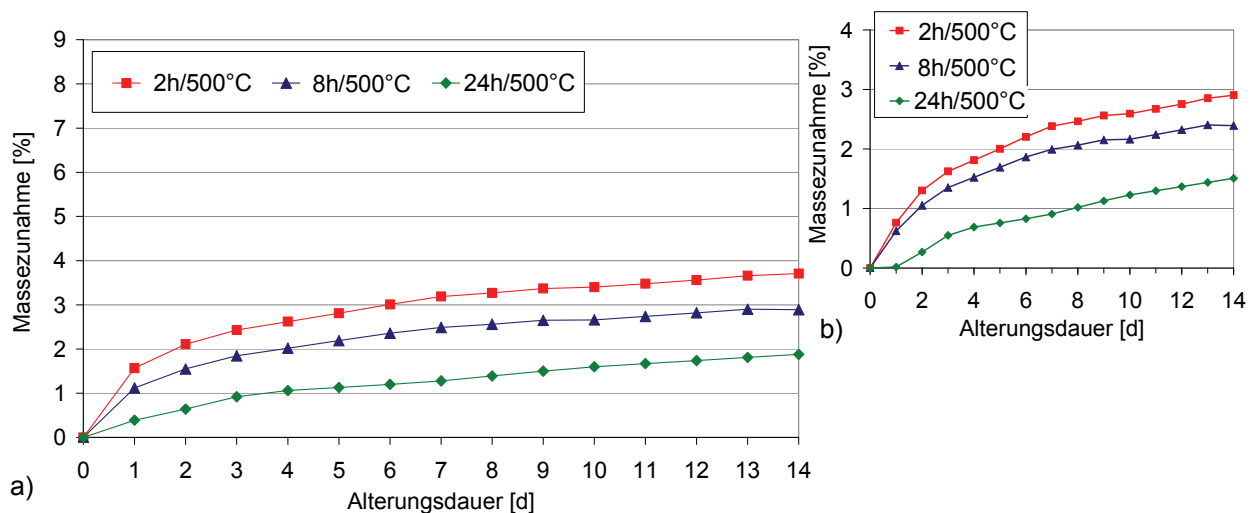


Abb. 35 a, b: Feuchtaufnahme verschiedener A II-reicher Binder bei 98 % a) mit und b) ohne Wasseraufnahme durch Anhydrit III

DH/HH/AIII/AII [%] (BET [m²/g]): 2h/500°C: 0/0/13/87 (13); 8h/500°C: 0/0/5/95 (13); 24h/500°C: 0/0/6/94 (11)

In Abbildung 35 b ist die Massezunahme ohne die stöchiometrisch notwendige Wasseraufnahme zur A III-Umwandlung dargestellt. Die 2 und 8 h gebrannten Proben zeigen bei gleicher BET-Oberfläche ein unterschiedliches Alterungsverhalten. Der höhere Anteil an Halbhylrat (aus A III) der Probe 2h/ 500°C/ 98% ist im Vergleich zu 8h/ 500°C/ 98% in der Lage, eine

größere Menge Feuchte zu adsorbieren. Es ist zu vermuten, dass die höhere Reaktivität des A II-Anteils der kürzer gebrannten Probe hierzu ebenfalls einen Beitrag leistet.

Bei den Proben 8h/ 500°C/ 98% und 24h/ 500°C/ 98% ist wiederum der Anteil an Halbhydrat aus A III vergleichbar. Die höher gebrannte Probe nimmt vor allem aufgrund ihrer A II-bedingten äußerst geringen Reaktivität deutlich weniger Feuchtigkeit auf. Die verminderte Oberfläche verstärkt diesen Effekt.

3.2.5 Spezifische Oberfläche und Oberflächenenergie

Ziel

Durch unterschiedliche Herangehensweisen wird untersucht, inwieweit sich die Oberflächenenergie der Partikel auf die Feuchtaufnahme auswirkt. Besonderes Augenmerk wird darauf gelegt, welchen Einfluss die Brennbeanspruchung und die Prozesse der Alterung im Einzelnen auf die Oberflächenenergie haben. Hierbei sind die Veränderung der spezifischen Oberfläche, aber auch die Art der Phase, welche gemäß des Partikelschalenmodells (Abb. 1) die Partikeloberfläche ausbildet, sowie Einflüsse aus Porosität, aktiven Zentren, Kondensation und Phasenumbildungen an der Oberfläche in die Betrachtung einzubeziehen.

Aufgrund der beobachteten Agglomerationsneigung, welche bei REA-Gips augenscheinlich höher ist als bei Naturgips und außerdem mit zunehmender Mahlfeinheit ansteigt, ist anzunehmen, dass ein Teil der Oberflächenenergie auf eine elektrostatische Aufladung der Pulver zurückzuführen ist. In diesem Zusammenhang wird die mechanische Aktivierung durch Mahlung näher betrachtet. Weitere zu erwartende Wechselwirkungskräfte sind vor allem Van-der-Waals-Kräfte (Dipol- und Londonkräfte) und Kapillarkräfte. Mit Hilfe der inversen Gaschromatographie werden insbesondere Anteile der Van-der-Waals-Kräfte der Partikeloberfläche bestimmt, die maßgeblich von den chemisch-kristallographischen Aspekten der Phase an der Partikeloberfläche beeinflusst werden.

Dispersive Oberflächenenergie und Bindungsenergie der Adsorption (IGC und DSC)

Untersuchungen mittels inverser Gaschromatographie

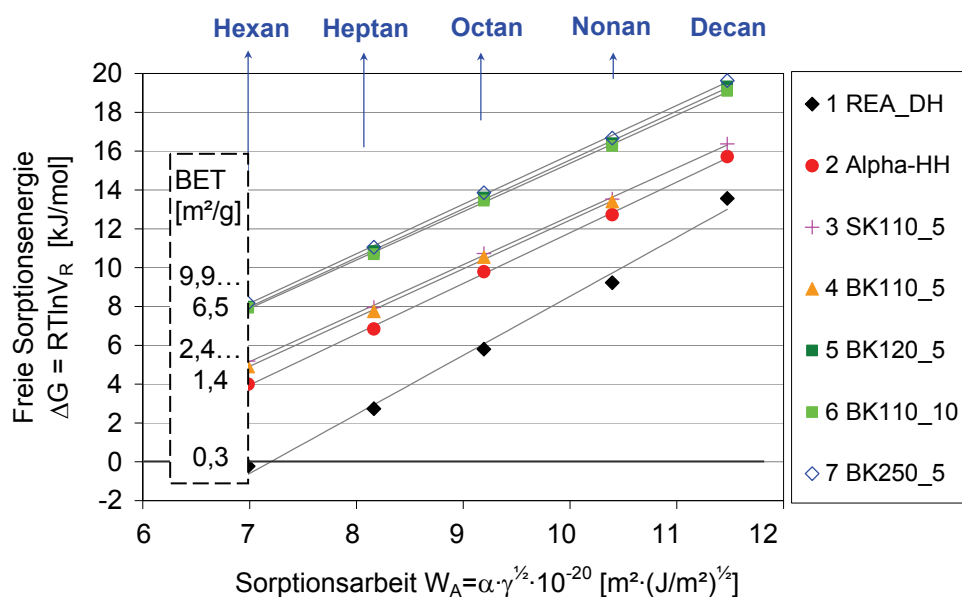
Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen

Die Untersuchungen mittels inverser Gaschromatographie werden an Messreihe 7 durchgeführt. Hierbei soll insbesondere festgestellt werden, inwiefern sich Unterschiede in den Brennbedingungen der Betahalbhydrate bzw. des Halbhydrates aus Anhydrit III auf die Oberflächenenergie auswirken. Als Referenz dienen das Ausgangsmaterial REA-Dihydrat und ein industrielles Alphahalbhydrat.

Die Messungen, welche mit der Alkanenreihe Hexan bis Decan durchgeführt werden, liefern als Ergebnis zunächst die Freie Sorptionsenergie der Proben in Bezug auf die bekannte, steigende Oberflächenspannung γ sowie den Platzbedarf α der Messgasmoleküle. Alle Alkane sind unpolar und reagieren nur mit dem unpolaren, dispersiven Anteil der Partikeloberfläche [RÖMPP]. Mit zunehmender Wechselwirkungsenergie der Gasmoleküle (elektrostatisch durch temporär induzierte Dipole) steigt die Freie Sorptionsenergie linear an. Die Wechselwirkungen

zwischen Partikel (Adsorbens) und Gasmolekül (Adsorptiv) wirken sich hierbei spezifisch auf die Höhe der Bindungsenergie, aber auch auf den Anstieg der Regressionsgeraden aus.

Abbildung 36 zeigt, dass sich keine sukzessive Veränderung der Sorptionsenergie mit zunehmender thermischer Beanspruchung einstellt. Dahingegen sind drei Wertebereiche der Regressionsgeraden erkennbar, wobei Dihydrat (1) die weitaus geringsten Bindungskräfte ausbildet. Mit dem niedermolekularen Hexan liegt das gemessene Retentionsvolumen V_R sogar nahe Null (ohne Berücksichtigung der Konstante K aus Glg. 2.1). Oberhalb von Dihydrat bilden die unvollständig gebrannten, dihydratreichen Betahalbhydrate SK110_5 und BK110_5 (3-4), welche sich nur im Ausgangs-REA-Gips unterscheiden, mit Alphahalbhydrat (2) eine Kurvenschar, die sich deutlich von der darüber liegenden Kurvenschar aller anderen Halbhydrate der Betaform (5-7) abgrenzt. Innerhalb derer ist kein Unterschied erkennbar zwischen der an Betahalbhydrat reichen Probe BK120_5 und den an Anhydrit III reichen Proben BK110_10 und BK250_5, deren A III während der Probenpräparation vollständig in Halbhydrat umgewandelt worden ist. Es zeigt sich, dass sich vorwiegend die spezifische Oberfläche auf das Retentionsvolumen und damit die Freie Sorptionsenergie auswirkt und nicht die Oberflächenchemie. Dies wird mit Hilfe der den Kurvenscharen zugeordneten BET-Oberflächen-Bereiche im Diagramm deutlich. Die mit steigender Brennbeanspruchung zunehmenden Gitterstörungen oder die erhöhte Grenzfläche der verkleinerten Kristallite nehmen dagegen keinen messbaren Einfluss.



Tab. 13: Phasenzusammensetzung der Proben der Messreihe 7

| Proben der Messreihe 7 | Phasenzusammensetzung DH/ HH/ AIII/AII [%] |
|------------------------|---|
| 1. REA_DH | 100/0/0/0 |
| 2. Alpha-HH | 0/100/0/0 |
| 3. BK_110_5 | 52/48/0/0 |
| 4. BK_120_5 | 18/78/3/1 |
| 5. BK_110_10 | 0/54/42/4 |
| 6. BK_250_5 | 0/2/84/14 |

Abb. 36: Freie Sorptionsenergie der Reihe von Alkanen an Calciumsulfaten der Messreihe 7 (Phasenzusammensetzung der Proben siehe Tabelle 13)

Im nächsten Schritt der Messwertauswertung dient der Anstieg der Messgeraden $2N^*\gamma_s^{1/2}$ in Abb. 36 der Berechnung der dispersiven Oberflächenenergie des Feststoffes γ_s^D (lt. Glg. 2.4). Diesbezüglich ist bereits am größeren Anstieg der Regressionsgeraden von Dihydrat erkennbar, dass diese Mineralphase eine höhere disperse Oberflächenenergie aufweist als seine Entwässerungsprodukte, obwohl die Bindungsenergien vergleichsweise gering sind. Das heißt, Dihydrat und Halbhhydrat induzieren in unterschiedlichem Maße Dipolkräfte der Messgase.

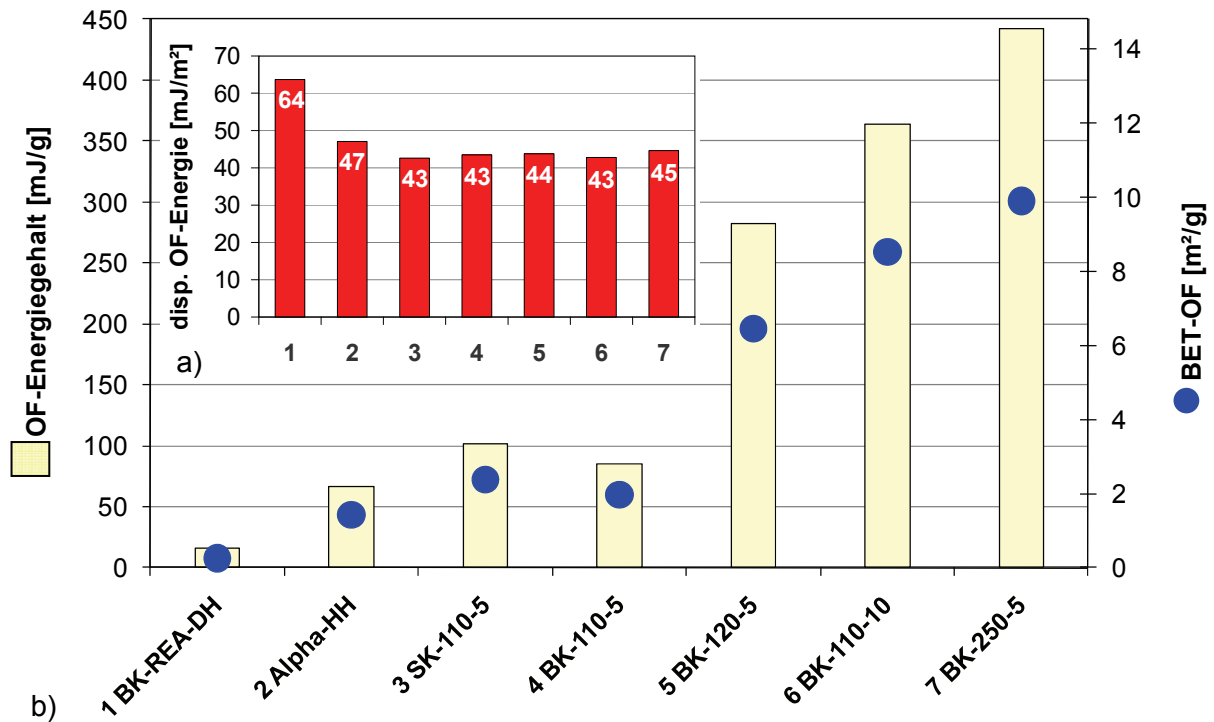


Abb. 37 a, b: a) Dispersive Oberflächenenergie (oberflächenbezogen) und b) Oberflächen-Energiegehalt (summarisch wirksame Anziehungskraft - dispersiver Anteil) von Calciumsulfaten der Messreihe 7 mit Darstellung der BET-Oberfläche der Proben

Abbildung 37 a zeigt die erhaltenen Werte für die disperse Oberflächenenergie der Messreihe 7. Hieran zeigt sich der hohe disperse Energieanteil von Dihydrat (1). Alphahalbhydrat (2) weist im Rahmen der ermittelten Standardabweichung (von 1,4 % bei Doppelbestimmung) eine nennenswert höhere Oberflächenenergie auf als die trocken gebrannten Proben der Betaform (3-7). Eine weitere Unterscheidung der Betaform ist in dieser Darstellung nicht möglich. Außerdem zeigt sich auch hier, dass sich die disperse Oberflächenenergie von Betahalbhydrat (aus Dihydrat) nicht von dem Halbhydrat unterscheidet, welches bei der Probenpräparation aus Anhydrit III entsteht (Proben BK-110-10 und BK-250-5).

Aufgrund der Kenntnis, dass sich unter anderem die Anzahl der Atome im Molekül (Elektronegativität, molare Masse), welche die Partikeloberfläche ausbilden (Oberflächengruppen [NIEMANN]), aber auch die Atomanordnung in der Spaltfläche (Grenzfläche) der Mineralphasen auf die disperse Oberflächenenergie auswirken, können die Ergebnisse in Abbildung 37 a als Widerspiegelung dessen interpretiert werden. Wie die disperse Oberflächenenergie nimmt auch die molare Masse von Dihydrat (172,18 g/mol) ausgehend zum Halbhydrat (145,16 g/mol) hin am deutlichsten ab. Infolgedessen ist mit einer weiteren Abnahme der

Oberflächenenergie von Anhydrit II (136,15 g/mol) zu rechnen. Dies wird in einer weiteren Messreihe (Abb. 42) aufgezeigt.

Die chemisch-kristallographische Charakteristik der einzelnen Calciumsulfatphasen wird außerdem durch das Kristallwasser bestimmt. Die Wasserstoffbrückenbindungen können ebenfalls Einfluss auf die oberflächenenergetischen Verhältnisse ausüben. Dies lässt sich jedoch nur mit polaren Messgasen erfassen. Der polare Anteil der Messgase, wie auch des Wasserdipolmoleküls (der Luftfeuchte), interagiert mit Wasserstoffbrückenbindungen. Dieser Einfluss nimmt ebenfalls mit steigendem Entwässerungsgrad ab.

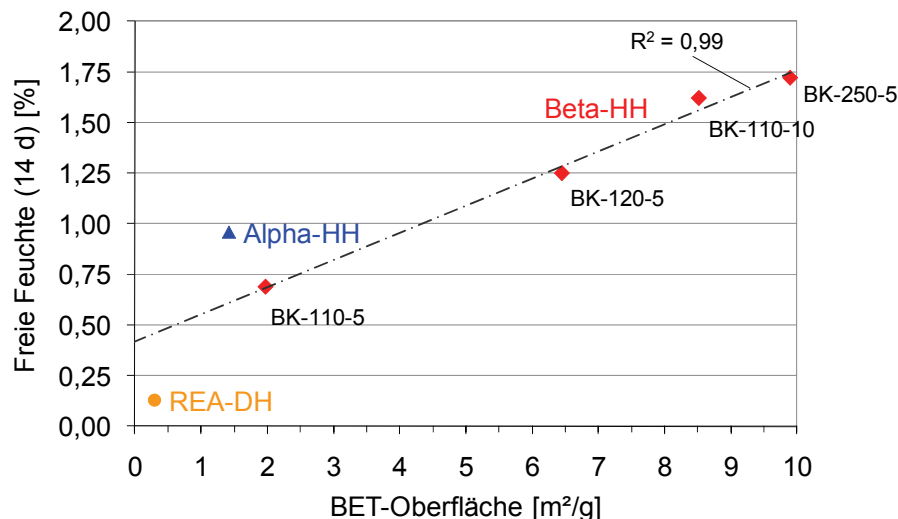


Abb. 38: Zusammenhang zwischen der mit steigender Brennbeanspruchung zunehmenden BET-Oberfläche und der Freien Feuchte (nach 14 d Alterung bei 98 % rel. LF)

Die Ergebnisse der dispersiven Oberflächenenergie sind in Anbetracht der beobachteten Feuchtaufnahme (s. Kap. 3.2), welche mit zunehmender Brennbeanspruchung der Halbhydrate ansteigt, zunächst überraschend. Abbildung 38 zeigt den Verlauf der Feuchtaufnahme der Messreihe 7 am Beispiel der Freien Feuchte nach 14tägiger Alterung bei 98 % rel. LF. Hierbei zeigt sich ein linearer Zusammenhang zu der infolge Brennbeanspruchung vergrößerten BET-Oberfläche. Alphahalbhydrat, welches vollkommen anders entsteht und dessen BET-Oberfläche im Wesentlichen auf eine Aufmahlung zurückzuführen ist, weist im Vergleich zu den Beta-Formen eine ungleich höhere oberflächenbezogene Feuchtaufnahme auf. Dihydrat zeigt in diesem Kontext eine geringe Neigung Feuchtigkeit anzulagern. Die mehrfach beobachtete erhöhte Affinität von Alphahalbhydrat zur Feuchtebindung [OSTRADECKÝ] ist möglicherweise auf eine erhöhte Hygroskopizität zurückzuführen, welche infolge der im Herstellungsverfahren verwendeten Zusätze hervorgerufen wird. REA-Dihydrat weist im Gegensatz zu seinen Entwässerungsprodukten keine nennenswerte Partikelporosität auf. Es ist denkbar, dass seine kapillarporösen Entwässerungsprodukte aufgrund etwaiger Effekte aus den wirkenden Kapillarkräften eine prinzipiell höhere Bindungsfreudigkeit von Wasserdampf aufweisen.

Um die Erhöhung der Feuchtaufnahme mit zunehmender Brennbeanspruchung oberflächenenergetisch zu erklären, muss die tatsächlich vorhandene Fläche der Wechselwirkungen mit einbezogen werden. Hierzu dient näherungsweise die mittels Stickstoffadsorption bestimmte BET-Oberfläche (Kreise in Abb. 37 b). Dadurch ist die Energieeinheit nicht länger auf einen Quadratmeter, sondern auf die Masse bezogen. Die erhaltene Größe ist in Abbildung 37 b dargestellt (heller Balken) und wird als Oberflächen-Energiegehalt bezeichnet. Anhand dieser

Darstellung ist der Zusammenhang zu der zunehmenden Affinität stärker beanspruchter Halbhhydrate zur Feuchtaufnahme deutlich erkennbar. Außerdem macht diese Notwendigkeit der Einführung des Energiegehaltes bewusst, welchen maßgebenden Einfluss die geometrische Fläche auf das Alterungsverhalten der Calciumsulfatpartikel gegenüber der chemischen und kristallographischen Oberflächencharakteristik besitzt.

Der unterschiedliche Energiegehalt der Halbhhydrate mit vergleichbarer BET-Oberfläche (2-4) in Abbildung 37 b lässt darüber hinaus darauf schließen, dass bei gleicher geometrischer Fläche der dispersive Anteil der Oberflächenenergie ausschlaggebend werden kann. Vergleichbar große Oberflächen wären demnach trotz größerer thermischer Beanspruchung (bei sonst gleichen Parametern) durch verringerte Oberflächenenergien gekennzeichnet. Besonders spürbar wird dies bei dem Vergleich unterschiedlich gebrannter Calciumsulfatphasen (Abb. 42). Hier zeigt sich bei trockenen Messbedingungen (0 % rel. LF) am Beispiel eines industriellen Stuckgipses (98 % Betahalbhydrat) und eines Thermoanhydrits (98 % A II), dass die Oberflächenenergie von Halbhydrat (44 mJ/m^2) signifikant höher als die von Anhydrit II (37 mJ/m^2) ist.

Wird die IGC-Messung mit Messgasen bestimmt, die teilweise polar sind, lassen sich Säure-Base-Eigenschaften ableiten. Sie werden anhand der Säure-Base-Konstanten K_A und K_B beschrieben, die ein Maß für die Stärke der Säure (K_A) sind, d.h. der Fähigkeit Elektronen aufzunehmen, bzw. für die Stärke der Base (K_B) mit dem Bestreben Elektronen abzugeben. Die Kenntnis über die Säure- und Basestärke erlaubt Rückschlüsse auf die Reaktionsenthalpie der Wasserdampfadsorption.

In Abbildung 39 sind die Säure-Base-Konstanten für Thermoanhydrit und Stuckgips dargestellt. Die im Vergleich zu den Säurekonstanten höheren Basekonstanten beider Bindemittel weisen auf ihren hydrophilen Charakter hin, der unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Da die Basekonstante K_B von Thermoanhydrit gegenüber Stuckgips bei gleicher Säurekonstante höher ist, wirkt Halbhydrat demgegenüber als stärkerer Elektronenakzeptor. Die Wassermoleküle der Luft stellen das Elektronenpaar ihres Sauerstoffatoms zur Verfügung und wirken als Base (Elektronendonator). So kommt es zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen Halbhydrat und Wasserdampf, wodurch die größeren physikalischen Bindungskräfte zu erklären sind.

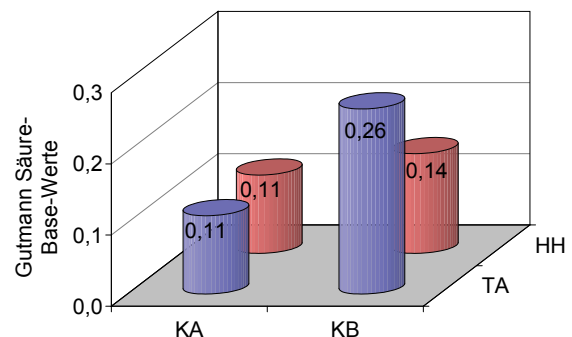


Abb. 39: Vergleich der Säure-Base-Konstanten eines industriell hergestellten Thermoanhydrits (TA) und eines Stuckgipses (HH)

Abhängigkeit von der Alterung

Die Untersuchungen zum Einfluss der Alterung auf die Oberflächenenergie werden exemplarisch an einem Alpha- und Betahalbhydrat durchgeführt. Die Ergebnisse der Freien Sorptionsenergie zeigt Abbildung 40. Es wird deutlich, dass die Bindungsenergie von Alphahalbhydrat infolge der Alterung (2 und 2.1) kaum beeinflusst wird, wohingegen sie bei Betahalbhydrat merklich sinkt. Die Bindungsenergie an Betahalbhydrat (4, 4.1 und 4.2) nimmt bereits nach

3tägiger Alterung rapide ab. Sie ändert sich auch infolge der Dihydratbildung nach 14 d nicht mehr. Im Verlauf der Alterung wirken gegenläufige Einflüsse der abnehmenden BET-Oberfläche und der zunehmenden dispersiven Oberflächenenergie bis zur vollständigen Bedeckung der Partikel mit Dihydrat. Auffällig hierbei ist, dass die Bindungsenergie des gealterten Alphahalbhydrates (2.1) markant über der der gealterten Betahalbhydrate (4.1 und 4.2) liegt.

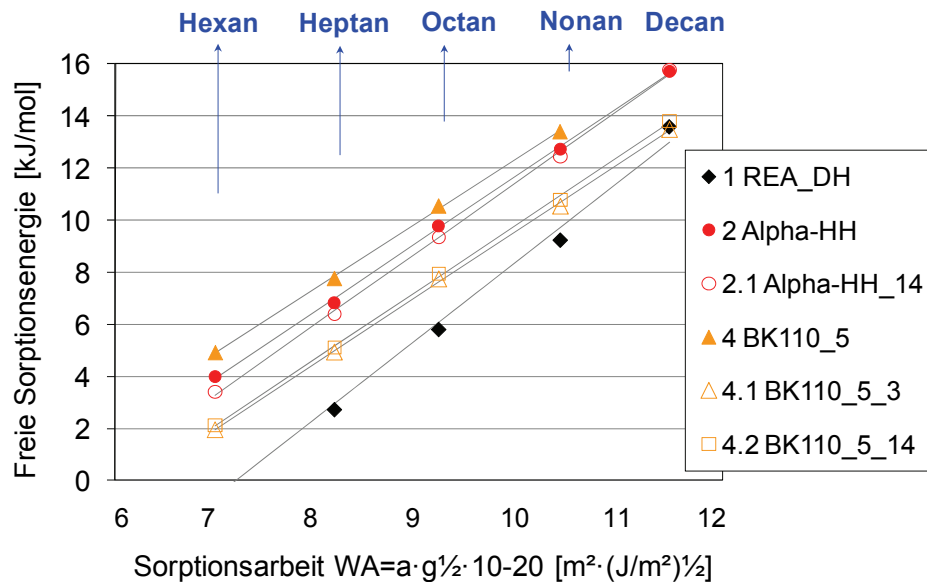


Abb. 40: Freie Sorptionsenergie der Reihe von Alkanen an Calciumsulfaten vor und nach einer künstlichen Alterung bei 98 % rel. LF

Abbildung 41 a zeigt die Veränderung der dispersiven Oberflächenenergie infolge Alterung im Vergleich zu Dihydrat. Darin zeigt sich die Alterung (insbesondere infolge der Bildung von Alterungsdihydrat bei hohen Luftfeuchtigkeiten) als Umkehrung des Brennprozesses. Der disperse Anteil der Oberflächenenergie nähert sich mit zunehmender Alterung dem Wert von Dihydrat an. Das 14 d bei 98 % rel. LF gelagerte Alphahalbhydrat (2.1) erreicht hierbei einen merklich größeren Wert als das gleichermaßen gealterte Betahalbhydrat (3.2). Im Hinblick auf den vergleichbar großen alterungsbedingten Dihydratanteil von etwa 10 M-% auf der Partikeloberfläche der beiden Proben erscheint dieser deutliche Unterschied zunächst erstaunlich. Dieses Dihydrat nimmt jedoch auf der kleineren Oberfläche von Alphahalbhydrat ($BET-OF = 0,8 \text{ m}^2/\text{g}$) einen größeren Flächenanteil bzw. eine stärkere Schichtdicke ein als auf der Oberfläche von Betahalbhydrat ($BET-OF = 1,1 \text{ m}^2/\text{g}$). Entsprechend wirkt sich die geringere disperse Oberflächenenergie der Betahalbhydratkristalle in einem insgesamt niedrigeren Wert aus.

Die Einbeziehung der BET-Oberfläche und damit der Erhalt des Energiegehaltes (Abb. 41 b) eignen sich auch hier für die Veranschaulichung des Zusammenhanges zwischen der wirkenden Anziehungskraft des Materials und seiner Affinität Luftfeuchtigkeit anzulagern. Mit dem Abbau der belegbaren Oberfläche infolge der Alterung nimmt sowohl der Energiegehalt als auch das Bestreben zur Adsorption ab. Auch RIDGE beschreibt, dass die Oberflächenenergie durch den Kontakt mit Wasserdampf und damit der "Anhaftung" der Sauerstoffelektronen sinkt.

Letztlich zeigen diese IGC-Untersuchungen die eindeutige Differenzierbarkeit von ungealterten und gealterten Proben auf. Aufgrund dessen kann herausgestellt werden, dass bereits geringe alterungsbedingte Änderungen mit Hilfe der IGC wahrgenommen werden können.

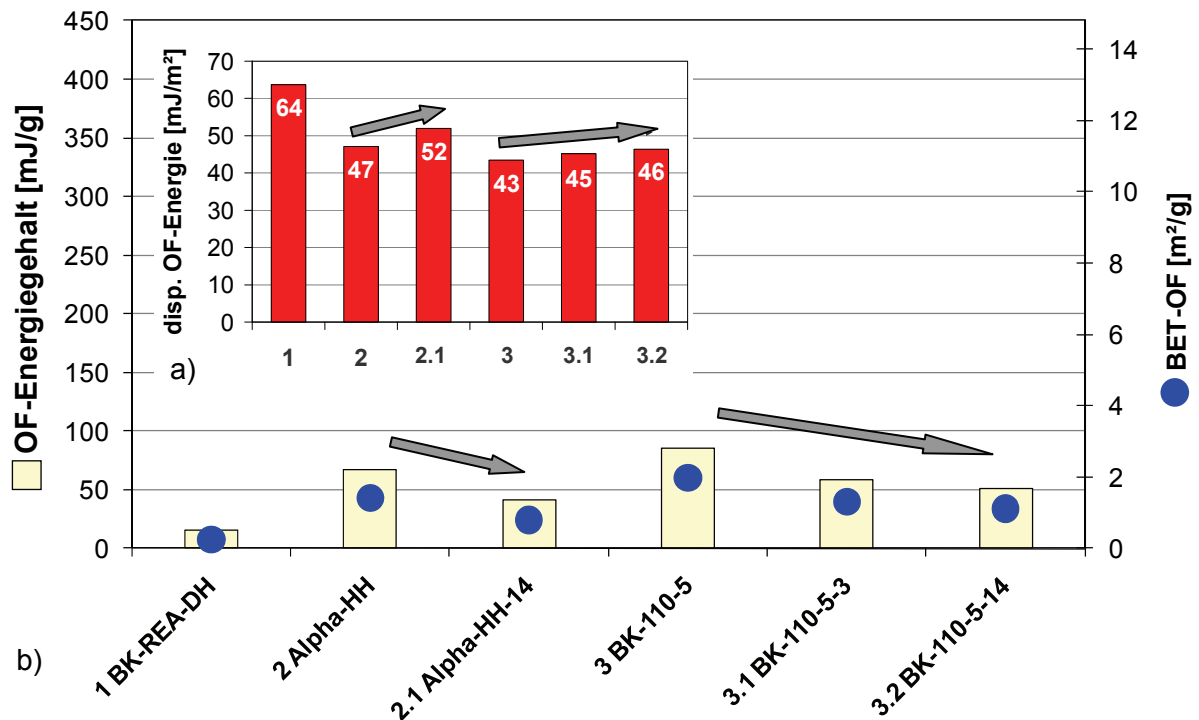


Abb. 41 a, b: a) Dispersive Oberflächenenergie (oberflächenbezogen) und b) Oberflächen-Energiegehalt (summarisch wirksame Anziehungskraft - dispersiver Anteil) ausgewählter Calciumsulfatbindemittel nach 3 und 14 d Alterung bei 98 % rel. LF im Vergleich zur jeweils ungealterten Probe und zum Ausgangsstoff BK-REA-DH (aus Abb. 37) sowie Darstellung der BET-Oberfläche der Proben

An der Messreihe in Abbildung 42 ist erkennbar, dass der Unterschied zwischen Halbhydrat und Anhydrit II lediglich an trockenen Proben signifikant ist. Bei Messung im feuchten Trägergasstrom bei relativen Luftfeuchtigkeiten von 65 und 80 % unterscheiden sich die beiden Phasen kaum noch. Dennoch ist die disperse Oberflächenenergie von Halbhydrat nach wie vor etwas höher. Es ist davon auszugehen, dass die Wechselwirkungen der Messgase mit den auf der Partikeloberfläche adsorbierten Wassermolekülschichten zu dem deutlich geringeren Messergebnis führen. Hierdurch ist der direkte Kontakt zur Partikeloberfläche eingeschränkt.

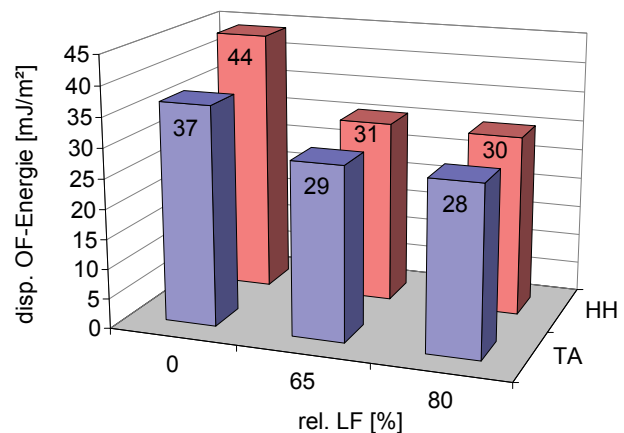


Abb. 42: Vergleich der dispersiven Oberflächenenergie von industriellem Thermoanhydrit (TA) und Stuckgips (HH) bei unterschiedlicher rel. Luftfeuchtigkeit

Die Abb. 43 und 44 stellen die veränderten Oberflächeneigenschaften der feuchten Proben in einem anderen Zusammenhang dar. An ihnen ist der Einfluss der relativen Luftfeuchte auf die spezifischen Bindungsenergien einzelner Messgase bezüglich Thermoanhydrit und Stuckgips erkennbar. Die Messgase sind bei 0 und 65 % rel. LF nahezu gleich stark adsorptiv gebunden. Bei 80 % ist dagegen eine weitaus höhere Desorptionsenergie notwendig. Aufgrund der geringen Aufenthaltsdauer in der feuchten Umgebung der Messzelle ist nicht davon auszugehen, dass sich alterungsbedingtes Dihydrat bildet, zumal Dihydrat eine geringere Sorptionsenergie

verursacht, wie Abb. 40 zeigt. Die Veränderungen sind bei diesen Messbedingungen demnach ausschließlich auf die Wassermoleküllagen an der Partikeloberfläche zurückzuführen. Aus diesem Grund ist eine Messanordnung im feuchten Trägergasstrom wenig geeignet, um den Einfluss der Alterung auf die Oberflächenenergie einwandfrei darzustellen. Die Messung an definiert gealterten Proben außerhalb des Gerätes erweist sich als zweckmäßiger.

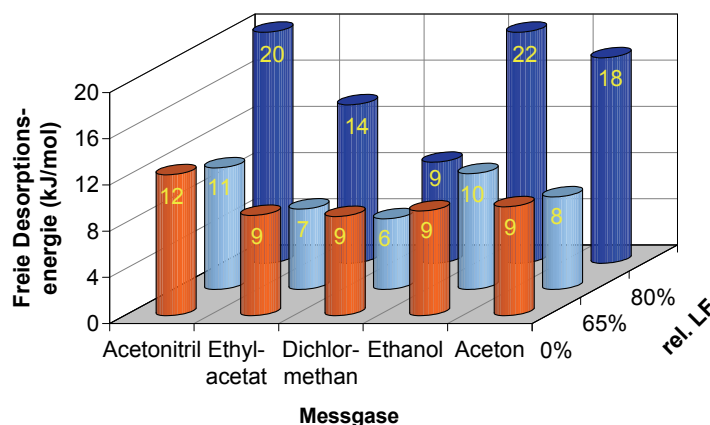


Abb. 43: Vergleich der freien Desorptionsenergie verschiedener Messgase eines industriell hergestellten Stuckgipses bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten

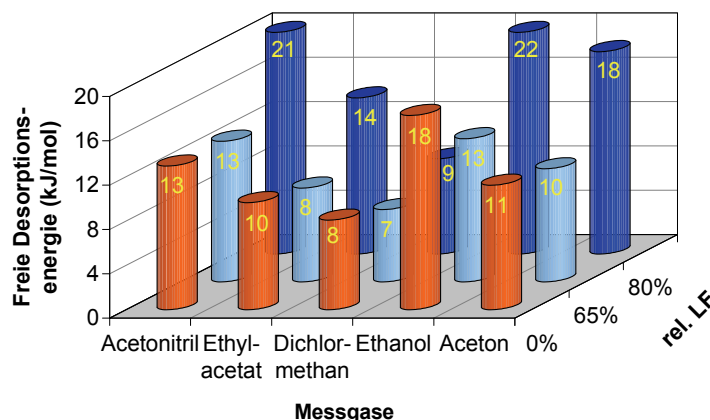


Abb. 44: Vergleich der freien Desorptionsenergie verschiedener Messgase eines industriell hergestellten Thermoanhydrits bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten

Untersuchungen mittels DSC

Zum Nachweis der physikalischen Bindung während der Alterung werden an mehreren Halbhydratproben Untersuchungen in einem Differenzial-Scanning-Kalorimeter (DSC) durchgeführt. Hierbei werden die Enthalpien für die Sorption bei 85 % rel. Luftfeuchtigkeit und 30 °C sowie für die Desorption bei 85 % und 65 °C bestimmt. Es stellt sich heraus, dass das während der Sorption aufgenommene Wasser rück-

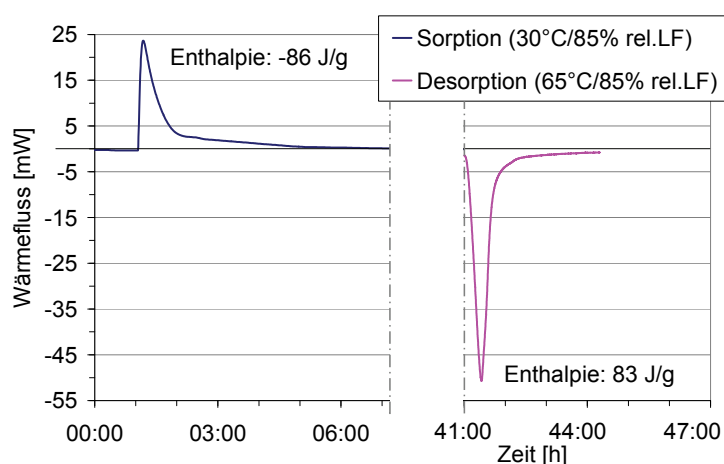


Abb. 45: Wärmemenge von Adsorption und Desorption eines industriell hergestellten Alphahalbhydrates im Differenzial-Scanning-Kalorimeter

standsfrei wieder abgegeben wird, da beide Enthalpien vergleichbare Werte annehmen. Abbildung 45 zeigt dies exemplarisch an einem industriellen Alphahalbhydrat (BET = 1,6 m²/g).

Mechanische Aktivierung

Die bisher gezeigten Ergebnisse machen deutlich, dass die Reaktivität der Phasen und die BET-Oberfläche das Feuchtaufnahmeverhalten unterschiedlich stark bestimmen. Da mit zunehmender Brennbeanspruchung sowohl die Reaktivität als auch die BET-Oberfläche bei Halbhydraten ansteigen und bei A II-Bindern wieder abnehmen, ist eine quantitative Einschätzung des BET-Einflusses problematisch. Insbesondere da der Einfluss der chemischen Reaktionswilligkeit oft überwiegt. Aus diesem Grund wird die Auswirkung der Mahlfeinheit und mechanischen Aktivierung an Naturgips, Naturanhydrit und Alphahalbhydrat untersucht.

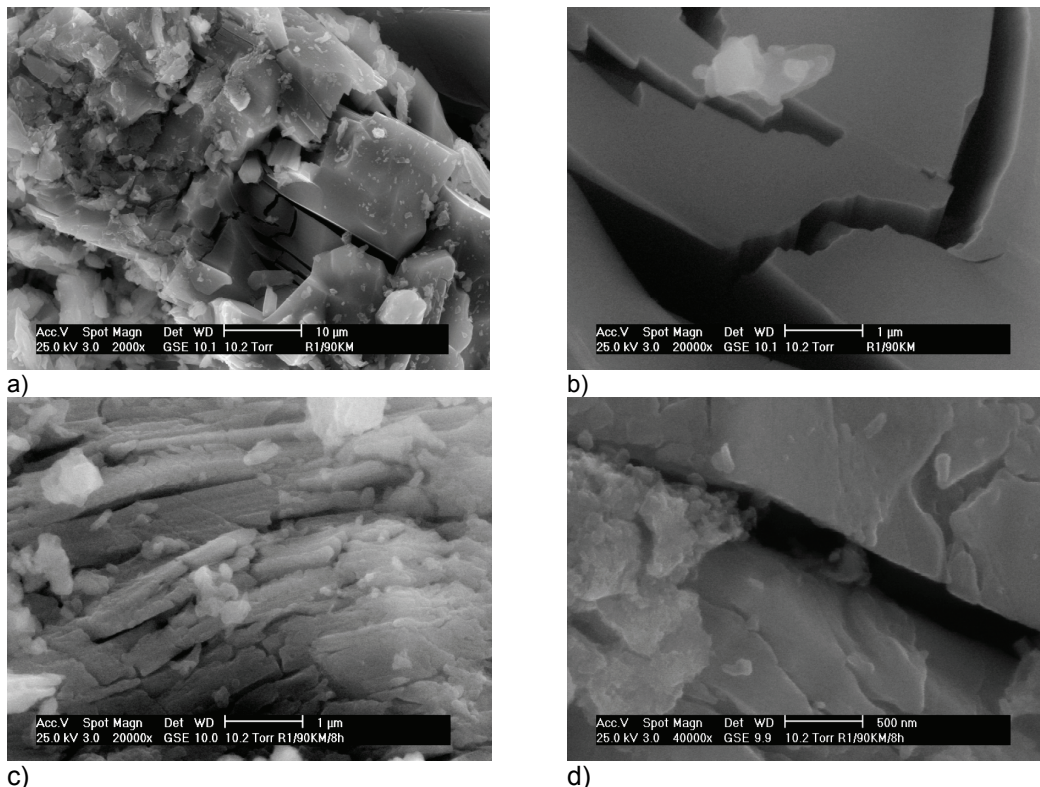


Abb. 46 a, b, c, d: ESEM-Aufnahmen von Oberflächendefekten infolge a, b) mechanischer Aktivierung durch 90 s Aufmahlung von Naturgips in einer Kugelmühle (NG1/ 90 KM) und c, d) anschließender thermischer Beanspruchung durch 8 h Brennen bei 120 °C

Im Ergebnis der Zerkleinerung wird die spezifische Oberfläche vergrößert, woraus sich eine größere Oberflächenenergie ergibt. Dieser Zusammenhang ist auf die Oberflächenvergrößerung infolge thermischer Beanspruchung übertragbar. Bei großen Kristalliten, wie dies bei Gips und Alphahalbhydrat der Fall ist, kann es bei intensiver Beanspruchung außerdem zu Spannungen innerhalb der Kristallite kommen. Sie führt insbesondere zu einem höheren Energieniveau in der Phasengrenzfläche und verursacht dadurch eine Erhöhung der Oberflächenenergie. Diese Energieerhöhung und die Schaffung frischer Bruchflächen im Korn führen zur sogenannten mechanischen Aktivierung. Sie zieht eine erhöhte Reaktivität nach sich. Darüber hinaus kommt es infolge der Reibung zwischen den Partikeln und zwischen Partikel und Mahlkörper mit zunehmender Mahlbeanspruchung zu einer stärkeren statischen Aufladung.

In den Abb. 47 a, b, c wird die Mahlbeanspruchung eines Naturgipses variiert. Sie unterscheidet sich im Mahlregime (Mahldauer, Mahlintensität), Mahlaggregat (Kugelmühle, Scheibenschwingmühle, Mörsermühle) und dadurch in der Beanspruchungsart (z.B. Schlag, Prall, Rei-

bung) und den Mahlkörpern (z.B. Metall, Keramik). Der Vergleich zwischen der mechanisch und der thermisch verursachten Oberflächenvergrößerung macht deutlich, dass die Erhöhung der spezifischen Oberfläche durch eine Mahlung weitaus geringer ist als infolge der thermischen Beanspruchung bei Dehydratation. Die Gegenüberstellung beider Beanspruchungsarten anhand der ESEM-Aufnahmen (Abb. 46 c, d) verdeutlicht das. Die mit der Mahlung erzielte Oberflächenenergie dürfte im Verhältnis zur BET-Oberfläche merklich erhöht sein.

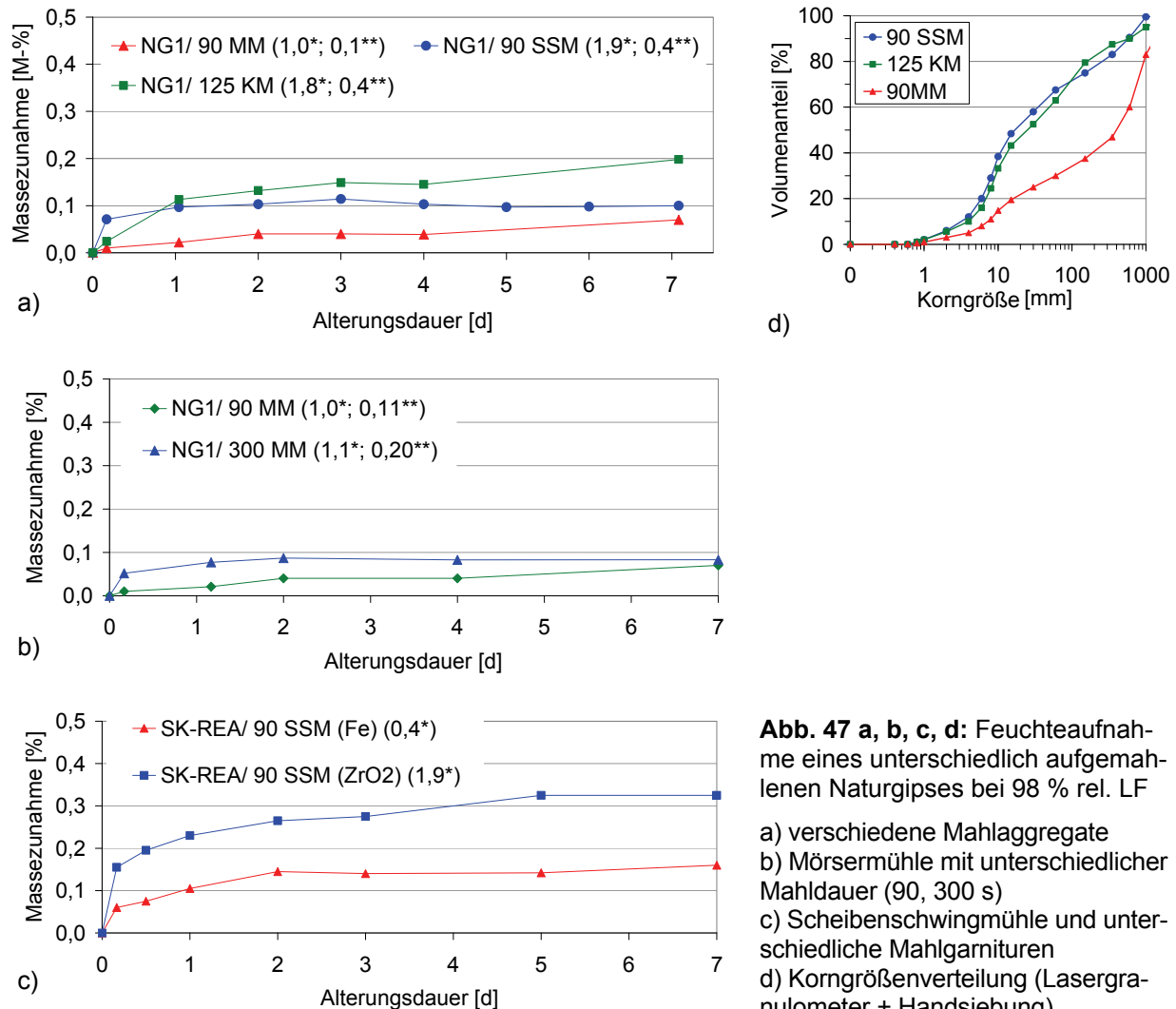


Abb. 47 a, b, c, d: Feuchtaufnahme eines unterschiedlich aufgemahlten Natursips bei 98 % rel. LF

a) verschiedene Mahlaggregate
b) Mörsermühle mit unterschiedlicher Mahldauer (90, 300 s)
c) Scheibenschwingmühle und unterschiedliche Mahlzeiten
d) Korngrößenverteilung (Lasergranulometer + Handsiebung)

* BET-OA [m²/g] ** BLAINE-Oberfläche [m²/g]
KM – Kugelmühle MM – Mörsermühle SSM – Scheibenschwingmühle
(Fe) – Stahlgarnitur (ZrO₂) – Garnitur Zirkonoxid

Während die thermische Beanspruchung auch zu einer inneren Porosität führt (Abb. 46 c, d), werden selbst bei starker mechanischer Beanspruchung merklich weniger Oberflächendefekte verursacht (Abb. 46 a, b). Hierdurch findet die gezeigte Feuchtaufnahme der gemahlten Proben im Vergleich zu den Brantgipsen auf einem geringeren Niveau statt. Dennoch sind die Unterschiede im Rahmen der Messgenauigkeit signifikant. Die Abbildungen 47 a, b und c zeigen ausgewählte Ergebnisse.

Die Mahlaggregate Mörsermühle (MM), Scheibenschwingmühle (SSM) und Kugelmühle (KM) verursachen in dieser Reihenfolge eine steigende Mahlbeanspruchung (Abb. 47 a). Eine größere Mahlbeanspruchung verursacht auch bei vergleichbarer Feinheit und BET-Oberfläche

Unterschiede in der Oberflächenenergie (Vgl. NG1/ 90 SSM und NG1/ 125 KM). Diese sind anhand des Feuchtaufnahmeverhaltens erkennbar. So zeigt Abbildung 47 a die insgesamt höchste Feuchtaufnahme des Naturgipses, welcher 125 s mit der Kugelmühle aufgemahlen wird. Trotz gleicher spezifischer Oberfläche weist die 90 s mit Scheibenschwingmühle aufgemahlene Probe eine geringere Massezunahme auf. Die geringsten Werte erreicht der 90 s mittels Mörsermühle aufbereitete Naturgips. Darüber hinaus fällt auf, dass die Mahlung in der Scheibenschwingmühle innerhalb der ersten 6 h zur höchsten Feuchtaufnahme führt. Nach 1 d ist jedoch keine weitere Massezunahme zu verzeichnen. Diese rasante Absättigung lässt auf eine erhöhte elektrostatische Aufladung schließen. Diese ist zwar gegenüber den mineralchemisch bedingten Van-der-Waals-Kräften betragsmäßig überlegen, wird jedoch sehr schnell abgebaut. Die beiden anderen Aufbereitungsarten verursachen eine längerfristige Feuchtaufnahme. Eine nachhaltige Auswirkung auf das Adsorptionsverhalten kann auch auf zusätzliche Oberflächenflächenkräfte aus Kristallgitterverspannung zurückgeführt werden, die sich erst im Verlauf der Zeit aufgrund rekristallisationsverwandter Erscheinungen abmildern. Sie werden insbesondere in der Kugelmühle hervorgerufen.

Tab. 14: BET-Oberflächen von Naturgips (NG 2) und Naturanhydrit (NA) aus Abb. 48 durch Mahlung mit Mörser- und Kugelmühle (ZrO_2)

| | BET-Oberfläche [m^2/g] | | | | |
|------------------|--|------------------------|------------|--------------------|------------|
| Mahlung | ungemahlen | 300 s Mörsermühle (MM) | | 90 Kugelmühle (KM) | |
| Bezeichnung | - | 300 MM | | 90 KM | |
| Alterung | - | - | 14 d/ 98 % | - | 14 d/ 98 % |
| Naturgips NG2 | - | 3,8 | 3,3 | 3,7 | 3,5 |
| Naturanhydrit NA | 1,6 | 1,8 | 1,2 | 2,1 | 1,6 |

Wird lediglich die Mahldauer variiert (Abb. 47 b), nimmt die Geschwindigkeit der Feuchtaufnahme mit zunehmender Mahldauer zu. Nach 7tägiger Lagerung bei 98 % rel. LF ist die Menge der aufgenommenen Feuchte jedoch vergleichbar. Ein deutlicher Effekt wird durch den Austausch der Stahlmahlkörper mit Zirkonoxidmahlkörpern erreicht. Hierdurch steigen die BET-Oberfläche und die Feuchtaufnahme merklich an (Abb. 47 c).

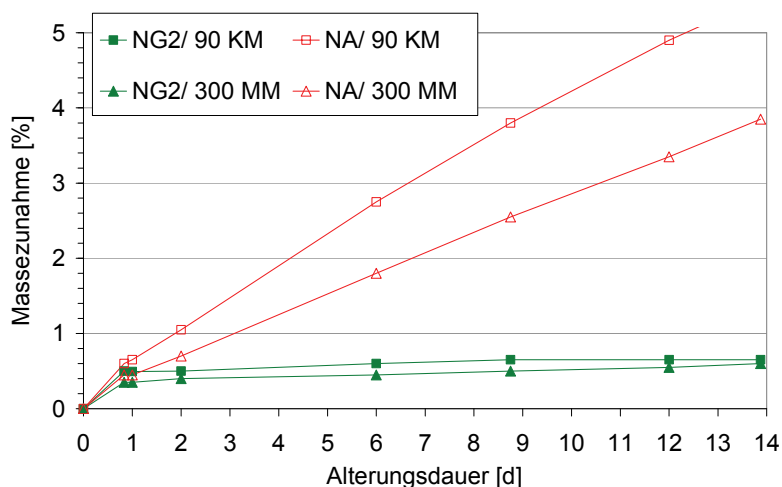


Abb. 48: Einfluss der Mahlbeanspruchungsart auf die Feuchtaufnahme von aufgemahlenem Naturgips (NG2) und Naturanhydrit (NA) mit vergleichbarer BET-OF bei 98 % rel. LF

Offenkundig wird der Einfluss des erhöhten energetischen Zustandes am Beispiel eines in Abbildung 48 dargestellten Naturanhydrits. Mit der Kugelmühle wird bei entsprechend kürzerer

Mahldauer eine mit der Mörsermühle vergleichbare BET-Oberfläche erzielt (Tab. 14). Die stärkere Mahlbeanspruchung der Kugelmühle führt auch hier zu einer besseren mechanischen Aktivierung. Der wesentlich schnellere Umsatz in Dihydrat weist auf günstigere Voraussetzungen für die Anlagerung multimolekularer Wasserschichten und Kapillarkondensation hin sowie einer erhöhten Reaktivität des Anhydrits infolge der zugefügten Kristallgitterstörungen. Auf thermisch entstandenen Anhydrit übertragen, ist die Bildung von Alterungsdihydrat sowohl im Zusammenhang mit dem Reaktionsvermögen der abbindefähigen Phase als auch dem energetischen Zustand der Partikeloberfläche zu sehen.

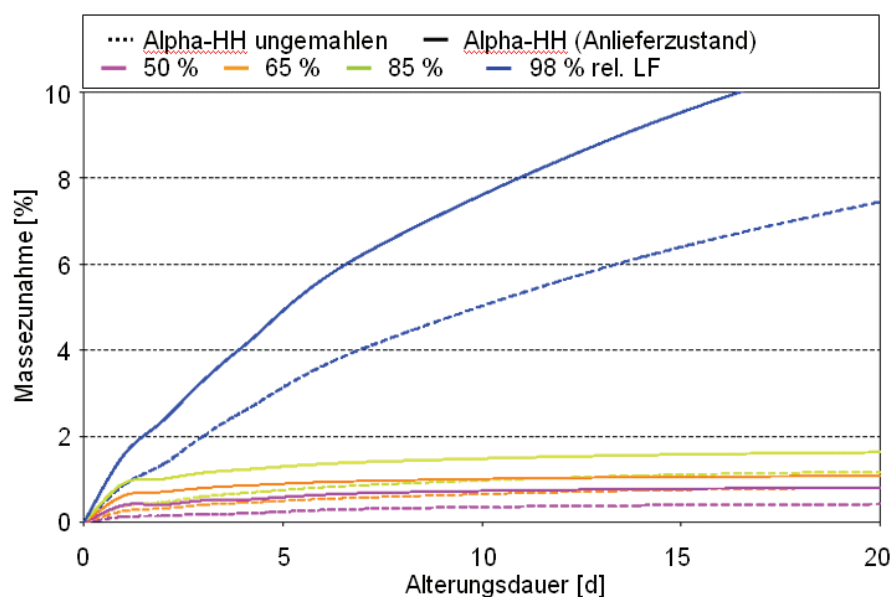


Abb. 49: Feuchtaufnahme eines industriell hergestellten Alpha-halbhhydrates in ungemahlenem und gemahlenem Zustand bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten

In Abbildung 49 macht sich der Einfluss der Oberfläche (Tab. 15) bei relativen Luftfeuchtigkeiten von bis zu 85 % am Beispiel eines ungemahlenen und eines industriell mit zwei Mahlsystemen gemahlenen Alphahalbhhydrates deutlich bemerkbar. Der drastische Unterschied der Massezunahme bei 98 % rel. LF, welcher auf eine sehr viel schnellere alterungsbedingte Dihydratbildung der gemahlenen Probe zurückzuführen ist, kann nicht allein durch die etwas größere Adsorptionsfläche erklärt werden. Auch hier bewirkt die mechanische Aktivierung eine Erhöhung der Reaktionsfähigkeit mit Wasser.

Tab. 15: spezifische Oberflächen des ungemahlenen und industriell gemahlenen (Anlieferzustand) Alphahalbhhydrates aus Abb. 49

| Alterung | BLAINE-Oberfläche [m ² /g] | | BET-Oberfläche [m ² /g] | |
|-----------------|---------------------------------------|-----------------|------------------------------------|-----------------|
| | - | 7d/ 98 %rel. LF | - | 7d/ 98 %rel. LF |
| ungemahlen | 0,07 | - | 0,85 | - |
| Anlieferzustand | 0,17 | 0,14 | 1,02 | 0,87 |

Zusammenfassung des Einflusses von spezifischer Oberfläche und Oberflächenenergie

Es zeigt sich, dass die beobachteten energetischen Oberflächeneigenschaften eng mit der jeweiligen Calciumsulphatphase zusammenhängen, welche die Grenzfläche des Partikels zur Luft ausbildet. Die dispersive Oberflächenenergie (Van-der Waals-Kraft) sowie die Freie Sorptionsenergie (Bindungskraft) sind für Alpha- und Betahalbhydrat, Dihydrat und Anhydrit II charakteristisch, nicht jedoch für Halbhydrate der Betaform unterschiedlicher Entstehung. Für

trocken gebrannte Bindemittel wirkt sich die spezifische Oberfläche wesentlich dominanter auf die Affinität Wasserdampf anzulagern aus. Diesbezüglich kann eine direkte Beziehung zwischen BET-Oberfläche und Freier Feuchte hergestellt werden.

Das gegenüber Halbhydrat verringerte Feuchtaufnahmevermögen von Anhydrit II sowie die erhöhte Bindungskraft von physikalischem Wasser an Halbhydrat ist nun anhand der gemessenen dispersiven Oberflächenenergie bzw. den Säure-Base-Eigenschaften erklärbar.

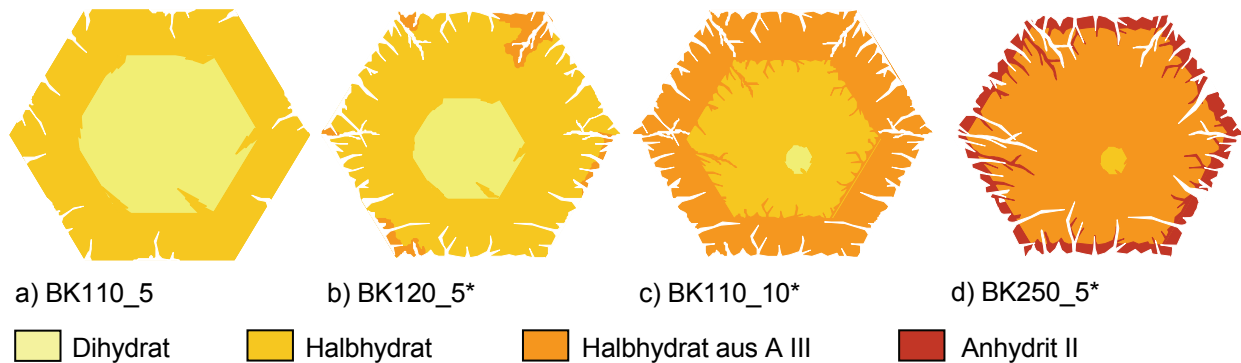


Abb. 50: schematische Darstellung der Phasenzusammensetzung eines Partikels der mittels IGC untersuchten Proben

* infolge Probenpräparation vollständige Umwandlung von A III in Halbhydrat

Abbildung 50 veranschaulicht die Veränderung der Oberflächenchemie, der Phasenzusammensetzung und der BET-Oberfläche der beobachteten Proben. Beispielsweise besteht die halbhydrathaltige Probe BK110_5 nur zu 48 % aus Halbhydrat. Das Dihydrat befindet sich jedoch im Partikelinneren, so dass die Oberfläche vollständig aus der abbindefähigen Phase gebildet wird. Erst die Probe BK250_5 weist eine andere Oberflächenzusammensetzung auf. Die geringere disperse Oberflächenenergie von Anhydrit II wirkt sich jedoch gegenüber der massiv vergrößerten spezifischen Oberfläche nicht erkennbar aus.

Die Oberflächenenergie steigt mit der Vergrößerung der spezifischen Oberfläche an. So nimmt die disperse Oberflächenenergie oder die insbesondere durch den Eintrag von Mahlenergie hervorgerufene elektrostatische Aufladung mit steigender geometrischer Flächeneinheit zu. Aber auch die Zunahme der Oberflächendefekte sowie die infolge des Brennprozesses steigende Partikelporosität, welche Orte erhöhter Oberflächenenergie (aktive Zentren) darstellen, erhöhen die wirksame Oberflächenenergie. Die Summe der so verursachten Oberflächenenergien bestimmt die Menge und Geschwindigkeit der adsorbierten Feuchte und wirkt sich auf die Umwandlungsgeschwindigkeit in Alterungsdihydrat aus.

3.2.6 Schlussfolgerungen zur Feuchtaufnahme

Die Betrachtung der Einflussgrößen der Feuchtaufnahme führt zu dem Schluss, dass diese sich teilweise summarisch oder gegenläufig auf den Zeitpunkt des Erreichens der Absättigung durch Adsorption und der Menge der aufgenommenen Feuchte auswirken. Dabei beeinflusst die herrschende relative Luftfeuchtigkeit die Geschwindigkeit der Feuchtaufnahmeprozesse. Diese sind durch die stöchiometrische Einbindung von Kristallwasser durch Anhydrit III, welche die Bildung von Halbhydrat nach sich zieht, die Adsorption von Wasserdampf auf der Partikeloberfläche und in den Poren sowie der alterungsbedingten Umsetzung in Dihydrat gekenn-

zeichnet. Die relative Luftfeuchtigkeit bestimmt überdies maßgeblich die Menge der adsorbierten Feuchte und die Möglichkeit der Dihydratbildung. Bindemittelseitig ist festzustellen, dass letztendlich die Oberflächenenergie Geschwindigkeit und Menge der aufgenommenen Feuchte bestimmt. Dabei kommt es zu den in Tabelle 16 dargestellten summarischen Effekten.

Tab. 16: Bindemittelseitige Einflussgrößen auf das Sorptionsverhalten von Calciumsulfatbindemitteln

| Bindemittel | Einflussgrößen auf Oberflächenenergie | | | | adsorbierte Feuchte | |
|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|---------------------|-------|
| | Phase | spezifische Oberfläche | innere Oberfläche (Kapillarporen) | Mahlung (mech. Aktivierung) | Geschwindigkeit | Menge |
| Alphahalbhydrat | HH: +++ | + | - bis + | ++ | + | + |
| Betalbhydrat | HH: ++++ | ++ bis +++ | +++ | - | +++ | ++ |
| A III-haltig (Halbhydrat aus A III) | HH: ++++ | +++ | ++++ | - | ++++ | ++++ |
| A II-haltig (z.B. A III-reich) | HH + AII: ++++ | ++++ | ++++ | - | +++ | +++ |
| Anhydrit II | AII: ++ | ++++ | +++ | - | ++ | +++ |

+ sehr gering ++ gering +++ hoch ++++ sehr hoch - nicht vorhanden

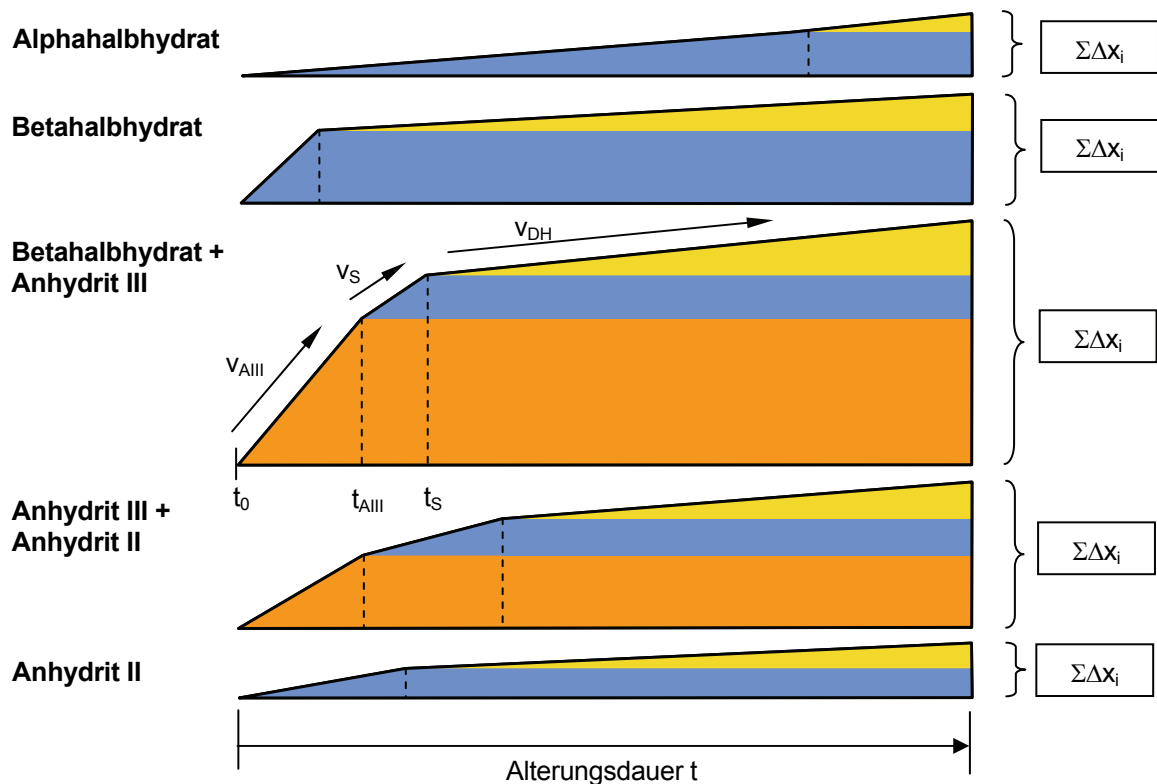


Abb. 51: Alterungsfortschritt schematisch

alterungsbedingte Änderungen Δx_i infolge:

Umwandlung von A III in Halbhydrat Feuchteadsorption Bildung von Alterungsdihydrat

t_0 – ungealterte Probe

t_{AIII} – Zeitpunkt vollständiger Abbau von Anhydrit III (Probe A III-frei)

t_S – Zeitpunkt Erreichen der maximalen Sorption (Gleichgewichtsfeuchte in Abhängigkeit der rel. LF)

v_{AIII} – Geschwindigkeit der A III-Umwandlung (in Abhängigkeit des A III-Anteils, der rel. LF und des A II-Anteils)

v_S – Geschwindigkeit der Adsorption bis zur Gleichgewichtsfeuchte (in Abhängigkeit der Oberflächenreaktivität und der rel. LF)

$\Sigma \Delta x_i$ – Summe der alterungsbedingten Änderungen

Bei der Bildung von Alterungsdihydrat kommt es zu keinem Gleichgewicht, bis das gesamte abbindefähige Material umgesetzt ist. Demzufolge ist es sinnvoll, die festgestellten Veränderungen des Materials im Folgenden in Bezug auf den jeweiligen Alterungsfortschritt zu sehen. Dies ist immer dann notwendig, wenn die Masseänderung noch nicht abgeschlossen ist, d.h. weitere alterungsbedingte Veränderungen eintreten (Sorption u/o Phasenumwandlungen).

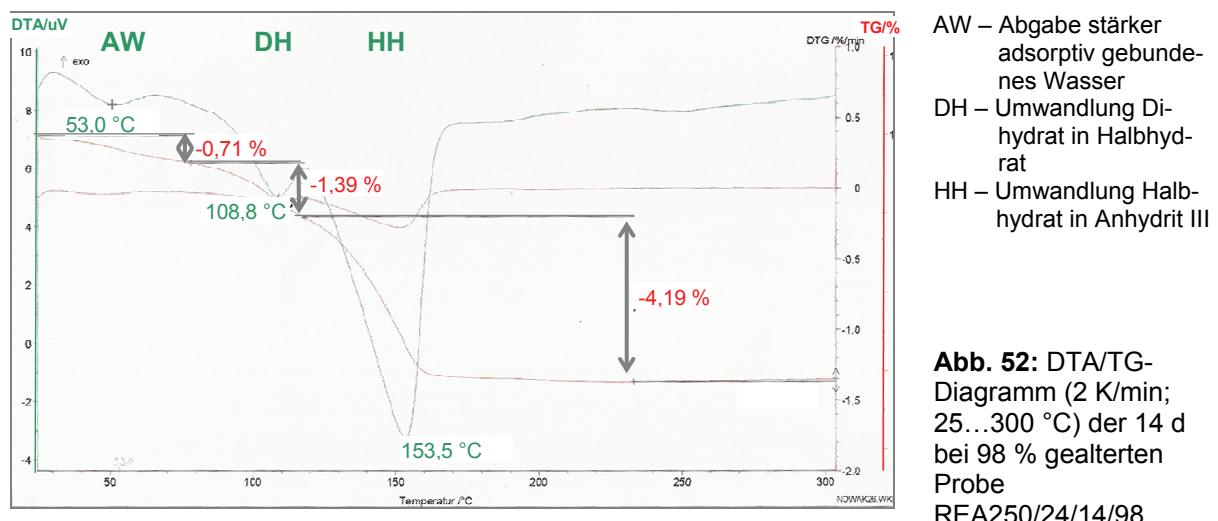
Der Alterungsfortschritt ist somit eine Funktion vom Ausmaß der alterungsbedingten Änderungen ($\Sigma\Delta x_i$) und des betrachteten Zeitpunktes (t_i). Als alterungsbedingte Änderungen können sowohl die aufgenommene Feuchtigkeit insgesamt (Masseänderung), die ermittelte Freie Feuchte oder die Menge an Alterungsdihydrat angesehen werden.

Abbildung 51 zeigt den so definierten Alterungsfortschritt schematisch. Hierin werden die Ursachen der Feuchtaufnahme (Umwandlung von A III in Halbhydrat, Adsorption von Wasserdampf und Alterungsdihydratbildung) farblich unterschieden. Ihr Anteil ist qualitativ durch den Vergleich von Alphahalbhydrat, Betahalbhydrat, Betahalbhydrat mit Anhydrit III und Anhydrit III mit größeren Anteilen an Anhydrit II an der Oberfläche sowie Anhydrit II (z.B. Naturanhydrit) anhand der jeweiligen Höhe (x_i) erkennbar. Außerdem deutet der Anstieg der alterungsbedingten Veränderungen die Geschwindigkeit des jeweiligen Feuchtaufnahmeprozesses an.

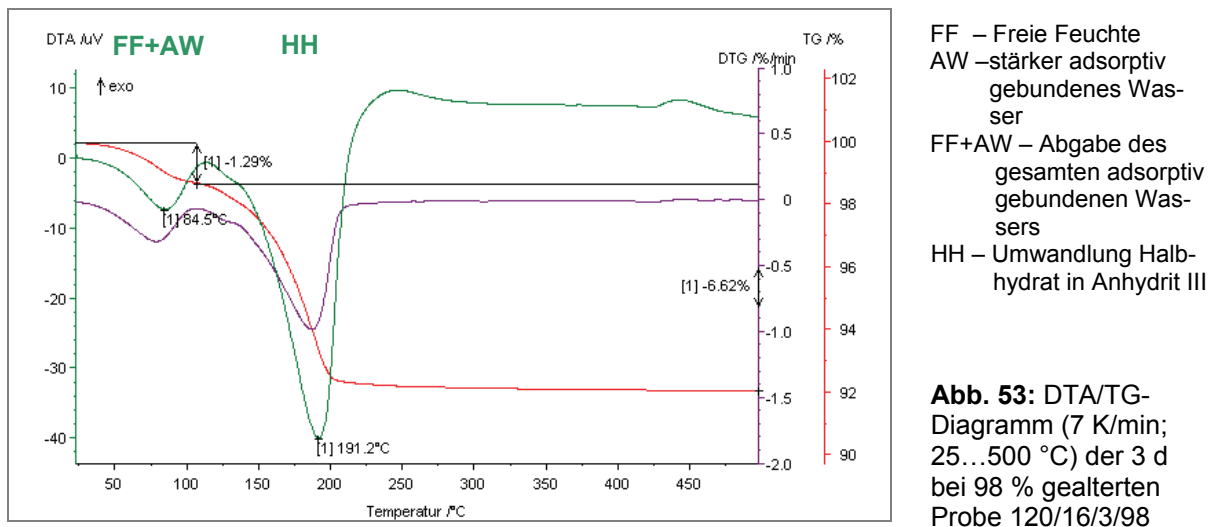
3.3 Physikalisch unterschiedlich stark gebundenes Wasser

3.3.1 Herangehensweise

Im vorangegangenen Abschnitt wird die Feuchtaufnahme als Gesamtphänomen betrachtet. Die nähere Untersuchung der künstlich gealterten Proben ermöglicht ein differenzierteres Bild. Dabei ist festzustellen, dass die als Massezunahme gemessene Menge der aufgenommenen Feuchte oftmals größer ist als die Summe von Freier Feuchte und stöchiometrischem Kristallwassergehalt der infolge Alterung gebildeten Phasen Halbhydrat und Dihydrat. Die Differenz kann folglich als überstöchiometrisches Wasser bezeichnet werden. Der Begriff des überstöchiometrischen Wassers wird bis heute nicht einheitlich verwendet. Dabei herrscht insbesondere Unklarheit darüber, ob es sich um Kristallwasser einer Metaphase (Subhydrat) oder um physikalisches Wasser handelt, welches anders oder stärker gebunden ist als Freie Feuchte.



Für eine erste Einordnung werden die 14 d über Wasser gealterten Proben einer Messreihe in der DTA untersucht. Vor der Messung wird eine Trocknung im Exsikkator über Silikagel durchgeführt, so dass die Proben kein Haftwasser enthalten. Dabei zeigt sich bei vielen Proben ein endothermer Peak unterhalb von 100 °C. Dieser geht mit einer Masseabnahme einher. Abbildung 52 zeigt dies an einem Beispiel. Oberhalb von 100 °C erfolgt die stufenweise Entwässerung von Alterungsdihydrat und Halbhidrat. Deren Anteile sind mittels XRD verifiziert. Wird die Freie Feuchte, wie bei der Messreihe in Abbildung 53, vor der Thermoanalyse nicht entfernt, zeigt sich unterhalb von 100 °C ein entsprechend größerer Peak. Dieser äußert sich aufgrund der gegenüber Abbildung 52 größeren Aufheizgeschwindigkeit bei höheren Temperaturen.



Aufgrund der niedrigen Entwässerungstemperatur deutlich unterhalb von 100 °C sowie der stufenlosen Abgabe mit der Freien Feuchte ist zu schlussfolgern, dass das überstöchiometrische Wasser physikalisch gebunden ist. Es kann lediglich in einigen Fällen nicht vollständig bei 40 °C im Trockenschrank ausgetrieben werden. Daher wird es im Folgenden als stärker adsorptiv gebundenes Wasser bezeichnet.

3.3.2 Freie Feuchte - Einflussgrößen

Wird die Freie Feuchte als der Anteil an physikalisch gebundenem Wasser definiert, welcher bei 40 °C im Trockenschrank ausgetrieben werden kann, ist ein eindeutiger Zusammenhang zur relativen Luftfeuchtigkeit erkennbar. Dies zeigt Tabelle 17 an einem Beispiel. Hierin ist der jeweils erreichte Maximalwert der Freien Feuchte umso größer, je höher die rel. Luftfeuchte ist. Anhand des 24-h-Wertes ist die anfängliche Verzögerung der Anlagerung von Freier Feuchte durch den Abbau hoher Oberflächenenergien und A III zu sehen.

Die gegenüber 66 % höheren Werte der 24- und 72-h-Proben bei 98 % rel. LF lassen das schnellere Voranschreiten der Alterung bei höherer Luftfeuchtigkeit erkennen. Nach 14 d hat sich bei allen Proben durch die Lagerung bei 98 % rel. LF bereits Alterungsdihydrat gebildet. Nach 3 Monaten ist der Stuckgips vollständig, die A III-reichen Proben zu etwa 90 % und die A II-reiche Probe zu etwa 60 % in Dihydrat umgewandelt. Die dadurch bedingte massive Veränderung der Oberflächencharakteristik verursacht die rapide Abnahme der Freien Feuchte. Demzufolge ist davon auszugehen, dass bei Luftfeuchtigkeiten über 85 % die maximale

adsorbierte Feuchte, welche sich als Funktion der Oberflächencharakteristik und der Umgebungsfeuchte hypothetisch einstellen würde, kaum erreicht wird. Der gegenläufige Prozess der oberflächigen Dihydratbildung führt demnach bereits bei den 14 d über Wasser gealterten Proben in Tabelle 17 zu einem abgeminderten Wert.

Tab. 17: Entwicklung der Freien Feuchte in Abhängigkeit der Lagerungsdauer bei 66 und 98 % rel. Luftfeuchtigkeit

| Probe (DH/HH/AIII/AII [%]) | BET- OF [m ² /g] | maßgebl. Phase an Partikel-OF | rel. LF | Freie Feuchte [%] (40 °C) | | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------|---------------------------|------|------|------|------|
| | | | | Alterungsfortschritt | | | | |
| | | | | unge- altert | 24 h | 72 h | 14 d | 3 M |
| ind. Stuckgips (0/98/2/0) | 5,1 | Halbhydrat | 66 % | 0 | 0 | 0,35 | 0,98 | 1,89 |
| | | | 98 % | | 0,29 | 1,05 | 1,87 | 0,52 |
| REA(K)_12h/ 120°C (0/55/40/5) | 8,0 | Anhydrit III | 66 % | 0 | 0 | 0,24 | 1,37 | 1,45 |
| | | | 98 % | | 0 | 0,74 | 2,07 | 0,46 |
| REA(P)_12h/ 120°C (2/45/42/11) | 6,8 | Anhydrit III + A II | 66 % | 0 | 0 | 0,23 | 1,22 | 1,27 |
| | | | 98 % | | 0 | 1,43 | 1,87 | 0,27 |
| REA(K)_8h/ 250°C (0/38/17/45) | 4,2 | Anhydrit II | 66 % | 0 | 0 | 0,03 | 0,25 | 0,30 |
| | | | 98 % | | 0,07 | 0,08 | 0,59 | 1,06 |

Zu einer Abnahme der Freien Feuchte kommt es demzufolge nur bei ausreichend hoher Luftfeuchtigkeit und Alterungsdauer. Bei geringeren Luftfeuchtigkeiten, bei welchen sich kein Dihydrat bildet, stellt sich wie bereits ausgeführt, nach einer gewissen Zeit ein Maximalwert ein, der dann erhalten bleibt. Diese bindemittelspezifische Gleichgewichtsfeuchte ist in Tabelle 17 am 3-Monats-Wert bei 66 % rel. LF abzulesen.

Außerdem ist zu schlussfolgern, dass die Freie Feuchte ab einem bestimmten Zeitpunkt für Phasenumwandlungen oder Umkristallisationserscheinungen zur Verfügung steht. Es ist davon auszugehen, dass die Freie Feuchte zunächst bei allen relativen Luftfeuchtigkeiten frei beweglichem Wasser entspricht, wie es für Haftwasser typisch ist. Steigt die Anzahl von Molekülschichten bei ausreichend hoher Luftfeuchtigkeit bis zum Überschreiten eines kritischen Tropfenradius an, wird flüssiges Wasser gebildet. Dazu kommt es bevorzugt in den Kapillarporen des gebrannten Partikels (Kapillarkondensation). Die Bildung von Alterungsdihydrat durch Alphahalbhydrat, welche indirekt auf eine Kondensation auf der Partikeloberfläche hinweist, zeigt auf, dass Oberflächenspannung und Mikrorauigkeit des Halbhydrates bereits eine Kondensation ermöglichen. In diesem Wasserfilm finden die für die Fällungsreaktion notwendigen Lösungsprozesse statt. An dieser Stelle wird bereits deutlich, dass sich die Bindungsformen der angelagerten Feuchte im Verlaufe der Alterung ändern können.

Bereits in Abbildung 38 des Kapitels 3.2.5 zur Oberflächenenergie wird der direkte, meist nahezu lineare Zusammenhang zwischen Freier Feuchte (nach 14 d Alterung) und BET-Oberfläche (vor der Alterung) deutlich. Dies zeigt sich abermals anhand der Messreihe 1 in Tabelle 18. Solange der Halbhydratgehalt gegenüber dem A III-Gehalt überwiegt, steigt die nach 14 d Alterung gemessene Freie Feuchte mit zunehmender BET-Oberfläche an. Die Probe REA250_2 erreicht den höchsten Wert. Daran schließen sich die A III-reichen Proben REA250_6, -10 und -24, die eine stetig abnehmende Freie Feuchte aufweisen. Im nachfolgenden Abschnitt 3.3.3 wird gezeigt, dass dies nicht zwangsläufig auf eine rückläufige Sorption schließen lässt. Wie bereits anhand der Massezunahme aufgezeigt werden konnte (Abb. 30 u.

33), adsorbieren diese Proben entsprechend ihrer erhöhten BET-Oberfläche mehr Feuchtigkeit als die niedriger gebrannten Halbhydrate. Es zeigt sich jedoch, dass das physikalische Wasser nicht vollständig bei 40 °C ausgetrieben und somit als Freie Feuchte identifiziert wird.

Tab. 18: Zunahme von Freier Feuchte und stärker als Freie Feuchte gebundenes Wasser (Glühverlust abzüglich Freier Feuchte) in Abhängigkeit von Phasenbestand und BET-Oberfläche infolge 14 d Alterung bei 98 % rel. LF

| Bezeichnung | Ausgangsmaterial ungealtert | | | Freie Feuchte (FF) [%] | | Glühverlust – Freie Feuchte [%] | |
|-------------|-----------------------------|---|----------------------------|------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| | Brenntemp., -dauer [°C_h] | Phasenbestand DH/HH/AIII/AIIIs/Allu [%] | BET-OF [m ² /g] | ungealtert | 14 d bei 98 % rel. LF gealtert | ungealtert | 14 d bei 98 % rel. LF gealtert |
| HH-reich | 110_4 | 88/12/0/0/0 | 1,1 | 0,08 | 0,24 | 18,98 | 19,51 |
| | 110_10 | 62/38/0/0/0 | 2,8 | 0,04 | 0,77 | 15,20 | 15,53 |
| | 110_24 | 11/89/0/0/0 | 7,3 | 0,02 | 1,69 | 7,56 | 8,43 |
| | 110_48 | 0/78/18/4/0 | 8,7 | 0,00 | 1,88 | 5,60 | 7,87 |
| AIII-reich | 250_2 | 5/52/41/2/0 | 9,6 | 0,00 | 1,96 | 3,88 | 8,68 |
| | 250_6 | 0/11/74/15/0 | 10,8 | 0,00 | 1,75 | 0,23 | 5,91 |
| | 250_10 | 0/6/74/15/5 | 10,8 | 0,00 | 1,71 | 0,19 | 5,86 |
| | 250_24 | 0/4/75/15/6 | 10,7 | 0,00 | 1,66 | 0,34 | 6,07 |
| All-reich | 400_2 | 0/1/39/32/28 | 11,0 | 0,00 | 1,63 | 0,10 | 4,27 |
| | 400_6 | 0/0/26/31/43 | 12,0 | 0,00 | 1,36 | 0,00 | 2,12 |
| | 400_10 | 0/0/24/29/47 | 12,3 | 0,00 | 1,39 | 0,00 | 1,81 |
| | 400_24 | 0/0/20/35/45 | 12,0 | 0,00 | 1,31 | 0,00 | 1,53 |

Allerdings wird diese verstärkte Adsorption zunehmend von einem gegenläufigen Mechanismus überlagert. Bei vergleichbarer BET-Oberfläche der A III-reichen Proben wirkt sich der steigende Anteil an Anhydrit II bereits hemmend auf die Geschwindigkeit der Sorption aus (Abb. 32). Jedoch wird erst bei den Proben, welche bei 400 °C erbrannt sind, die geringere Affinität zur Feuchteadsorption von Anhydrit II auf der Partikeloberfläche maßgebend. Deutlich erkennbar ist dies anhand der Bindemittel REA400-6, -10 und -24. Die Werte der Freien Feuchte sind trotz größerer BET-Oberfläche geringer. Hier entspricht die Massezunahme vollständig der Freien Feuchte.

3.3.3 Stärker adsorptiv gebundenes Wasser

Bei der Auswertung von mehr als 280 Calciumsulfatproben bevor, während und nach einer Alterung wird überwiegend ein geringer Anteil an Wasser mittels Glühverlust ermittelt, welcher nicht eindeutig zugeordnet werden kann. Größenordnung und Zeitpunkt des Auftretens dieser Diskrepanz sind jedoch nicht reproduzierbar. Die Begründung hierfür ist im Besonderen darin zu finden, dass die betreffenden Mengen von zumeist 0,3 bis 1,3 % (maximal 1,7 %) innerhalb der Messwertschwankungen liegen. Hauptursache für die begrenzte Genauigkeit ist die notwendige Kombination zweier Analyseverfahren zur Ermittlung der besagten Diskrepanz, da die Messung der aufgenommenen Feuchte sowie der angelagerten Freien Feuchte nur gravimetrisch zu erfassen ist, doch zumindest der Dihydratanteil kristallographisch bestimmt werden

muss. Dennoch ist die Beachtung dieses Phänomens bedeutsam, um Fehlinterpretationen der Phasenanalyse zu vermeiden.

Zur Quantifizierung und Interpretation diese „Wasserrestes“ wurden weitreichende Untersuchungen angestellt. Sie sollten klären, ob es sich um adsorbiertes Wasser handelt und ob im Vergleich zur Freien Feuchte andere physikalische Bindungskräfte vorliegen. In diesem Fall wäre festzustellen, inwieweit der spezifische Bindungscharakter differenziert identifiziert werden kann.

Zum Einen zeigen die DTA/ TG-Untersuchungen bei allen Aufheizraten zwischen 1 und 10 K/min einen einfachen Wärmeeffekt. Der damit verbundene lineare, stufenlose Abfall der Gravimetriekurve (s. Abb. 53) lässt auf eine gleiche bzw. linear verteilte Bindungsstärke schließen. Auch mit Ultra- und Infrarotspektroskopischen Untersuchungen mehrerer Autoren [FRIEDRICH, LASYS, LEHMANN ET AL. 1973] wird dieser lineare Verlauf der Bindungskräfte von überstöchiometrischem Wasser ermittelt. Demzufolge ist von nur einer physikalischen Bindungsart auszugehen.

Neben der geringen Entwässerungstemperatur ist ein weiterer Unterschied zwischen der Masseabnahme unterhalb und oberhalb von 100 °C augenfällig. Die Geschwindigkeit der Feuchteabgabe ist unterhalb 100 °C viel geringer als bei der Dehydratation der Hydratphasen. Um aufzuzeigen, dass es sich tatsächlich um eine physikalische Bindung handelt und nicht um eine eventuell etwas schwächere Bindung zusätzlicher Kristallwassermoleküle, wird ein weiteres Nachweisexperiment herangezogen. Es verdeutlicht den Unterschied zwischen der Abgabe von chemisch und physikalisch gebundenem Wasser im Calciumsulfatsystem.

In Laborversuchen werden Proben, die 14 d bei 98 % rel. LF gealtert wurden, bei verschiedenen Temperaturen unterhalb von 100 °C erhitzt. Diese „Trocknung“ (quasi thermostatisch) erfolgt in einem Exsikkator, der Silicagel enthält, um die vom Gipsbinder abgegebene Feuchte wieder aus dem in sich geschlossenen System zu entfernen. Dies gewährleistet eine nahezu gleichbleibende Umgebungsatmosphäre bei konstanter Temperatur.

Das temperaturabhängige Gleichgewicht, welches sich nach ausreichend langer Haltezeit (≥ 7 d) einstellt, ist als Ergebnis dieser Versuche besonders hervorzuheben. Infolge dessen kann ein temperaturspezifischer Masseverlust bestimmt werden. Dieses Entwässerungsverhalten entspricht dem Charakter einer Sorption bzw. physikalischen Bindung. Im Gegensatz dazu stellt sich bei der Abgabe von Hydratwasser (chemische Bindung) kein Gleichgewicht ein. Bei konstanter Temperatur erfolgt die Wasserabgabe bis zur vollständigen Dehydratation.

Abbildung 54 soll am Beispiel einer Messreihe zum Einfluss des Ausgangsstoffes (NG = Naturgips, BK u. SK = Braun- bzw. Steinkohlen-REA-Gips) Größenordnung, Auftreten und zeitliche Veränderung des als stärker adsorptiv gebunden interpretierten Wassers aufzeigen. Hierzu wird im Balkendiagramm die mittels Massezunahme ermittelte gesamte aufgenommene Feuchte abzüglich des für die beobachteten Phasenumwandlungen benötigten Wassers (= adsorbiertes Wasser gesamt) mit der bei 40 °C im Trockenschrank bestimmten Freien Feuchte verglichen. Die positive Diskrepanz von Gesamtmenge und Freier Feuchte wird als stärker gebunden definiert. Da die Alterungsprozesse sehr dynamisch ablaufen, sich eine Vielzahl von Einflussfaktoren in unterschiedlicher Art und Weise auf Sorption, Kondensation und

Phasenumwandlung auswirken und sich zudem die energetischen und geometrischen Oberflächenverhältnisse im Zuge des Alterungsfortschritts permanent ändern, ist bei keiner Messreihe, wie auch hier, keine eindeutige Korrelation feststellbar.

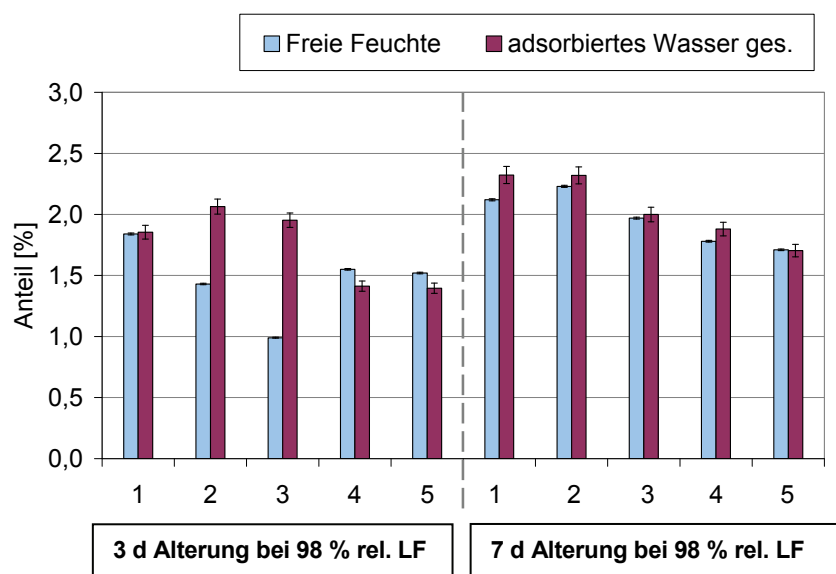


Abb. 54: Vergleich des gesamten adsorbierten Wassers (aus Feuchtaufnahme abzüglich des stöchiometrischen Wassers für A III-Umwandlung und Dihydratbildung) mit der Freien Feuchte (durch Trocknung bei 40 °C bis zur Massekonstanz). Die positive Differenz von adsorbiertem Wasser und Freier Feuchte zeigt den Anteil stärker adsorptiv gebundenen Wassers an.

Tab. 19: Phasenzusammensetzung der halbhydratreichen Proben (bei 120 °C gebrannt) aus Abb. 54 vor und nach der Alterung

| Nr. | Bezeichnung | BET-OF [m ² /g] | ungealtert (FF = AII, s = 0) | | | | 3 d Alterung bei 98 % (AIII = AII, s = 0) | | | | 7 d Alterg. bei 98 % (AIII = AII, s = 0) | | | |
|-----|-----------------|-------------------------------|---------------------------------|-----|------|------|--|-----|-----|------|---|-----|------|------|
| | | | KW | DH* | HH | AIII | KW | FF | DH* | HH | KW | FF | DH* | HH |
| 1 | NG1/ 125 KM/ 6h | 11 | 5,5 | 0,0 | 67,3 | 26,5 | 5,9 | 1,8 | 0,2 | 92,3 | 6,8 | 2,1 | 3,5 | 86,2 |
| 2 | NG1/ 300 MM/ 8h | 10 | 3,3 | 0,0 | 25,5 | 66,6 | 6,3 | 1,4 | 0,1 | 92,1 | 7,0 | 2,2 | 6,0 | 88,4 |
| 3 | NG2/ 90 KM/ 8h | 12 | 2,7 | 0,0 | 24,9 | 53,1 | 5,4 | 1,0 | 0,0 | 78,9 | 7,3 | 2,0 | 13,2 | 63,8 |
| 4 | BK-REA-DH/ 8h | 8 | 6,2 | 1,0 | 78,4 | 15,1 | 6,3 | 1,6 | 2,3 | 92,1 | 6,9 | 1,8 | 5,2 | 86,0 |
| 5 | SK-REA-DH/ 8h | 9 | 5,4 | 0,2 | 71,4 | 17,0 | 5,8 | 1,5 | 0,2 | 89,0 | 6,5 | 1,7 | 5,1 | 84,1 |

* mittels XRD (HH u. AIII nass-chemisch, KW gravimetrisch ermittelt)

Zusammenfassend ist in Bezug auf das stärker adsorptiv gebundene Wasser insbesondere zu schlussfolgern, dass:

- es sich ausschließlich um physikalisch gebundenes Wasser handelt
- es bevorzugt bei Anwesenheit von Halbhydrat auftritt
- die Bindungsenergie oberhalb der der Freien Feuchte liegt und es sich offensichtlich ebenfalls um Van-der-Waals-Kräfte handelt
- die Bindungsenergie die Stärke der Bindung des Kristallwassers von Dihydrat erreichen kann (s. nachfolgendem Kapitel sind speziell Dihydratkriställchen auf der Oberfläche gealterter Bindemittel betroffen. Sie entwässern bereits ab ca. 80 °C, wie Abb. 55 anhand von DTA-Messungen und Tab. 20 anhand von Trocknungsversuchen zeigen)
- bei hohen Luftfeuchtigkeiten und bevor sich Alterungsdihydrat bildet, tendenziell höhere Werte ermittelt werden
- keine Korrelationen zum Auftreten und der Menge des stärker adsorbierten Wassers (z.B. im Hinblick auf Halbhydratart und -gehalt, BET-Oberfläche, Oberflächenenergie oder Luftfeuchtigkeit) gefunden werden können

Die Kenntnis davon, dass physikalisches Wasser teilweise und zeitweise stärker gebunden sein kann, fügt sich in ein Modell zur Feuchtaufnahme von Calciumsulfaten ein, das am Ende dieses Kapitels vorgestellt wird.

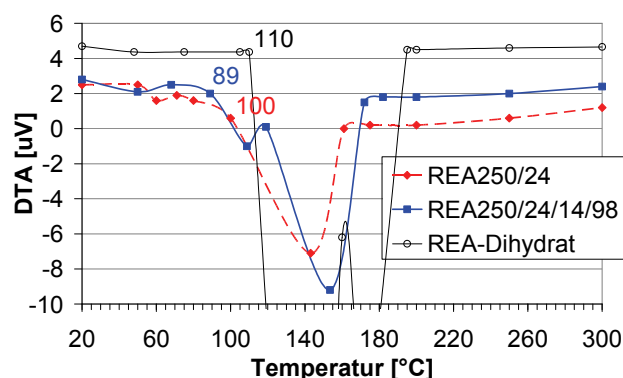


Abb. 55: DTA-Kurven Entwässerung von Alterungsdihydrat am Bsp. der 14 d bei 98 % rel. LF gealterten Probe REA250/24/14/98 im Vergleich zur Probe vor der Alterung

Tab. 20: Änderung von Kristallwasser (KW), Dihydrat (DH) und Freier Feuchte (FF) infolge 7tägiger Trocknung gealterter halbhydrathaltiger Proben bei verschiedenen Temperaturen im Trockenschrank

| Brenn- regime °C/ h | rel. LF b. Alte- rung | Phasenanteil gravimetrisch [%] | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----|-------------------|------|-----|-------|------|-----|-------|------|-----|
| | | 14 d Alterung | | | 7 d Trocknung bei | | | | | | | | |
| | | | | | 40 °C | | | 70 °C | | | 78 °C | | |
| | | KW | DH* | FF | KW | DH | FF | KW | DH | FF | KW | DH | FF |
| 120/8 | 66 | 13,0 | 47,4 | 0,5 | 12,0 | 42,8 | 0,0 | 8,5 | 25,6 | 0,0 | 5,8 | 0,0 | 0,0 |
| | 98 | 14,2 | 56,6 | 0,8 | 13,3 | 52,0 | 0,0 | 13,7 | 53,3 | 0,0 | 7,4 | 10,9 | 0,0 |

* DH stöchiometrisch bestimmt

3.4 Alterungsdihydrat

Sind abbindefähige Calciumsulfate einer andauernden Feuchteeinwirkung ausgesetzt, kommt es infolge von Kondensationserscheinungen zur Bildung von Dihydratkristallen an der Partikeloberfläche und letztlich zur vollständigen Umsetzung in Alterungsdihydrat. Dies geschieht je nach Lagerungsbedingungen, Phasenbestand, Reaktivität und Oberflächenenergie der Phasen sowie Oberflächenbeschaffenheit der Partikel in charakteristischer Weise. Neben der gewöhnlichen Oberflächenkondensation, deren Sättigungspunkt ebenfalls infolge der speziellen Oberflächenbeschaffenheit herabgesetzt ist, spielt die Kapillarkondensation im Hinblick auf die Dihydratbildung eine entscheidende Rolle. Der mittlere Porendurchmesser der untersuchten Branntgipse beträgt 10 bis 17 nm und gewährleistet rechnerisch die zur Reaktion notwendige Tropfenbildung ab einer rel. LF von 80 %. Der Porenbereich liegt zwischen 4 und 40 nm, wobei in den kleinsten Poren eine Kondensation bereits bei 60 % möglich wäre.

Die alterungsbedingte Dihydratbildung findet innerhalb eines auf wenige Moleküllagen begrenzten Wasserfilms statt. Hierdurch entstehen die typisch plattig-flächigen Kristallmorphologien parallel zur Partikeloberfläche. Auf der neu gebildeten Oberfläche entsteht wieder ein Wasserfilm, der eine weitere Schicht wachsen lässt. Dieses Schicht-um-Schicht-Wachstum ist in den Abbildungen 56 b und 58 d besonders gut erkennbar.

Die Dihydratneubildungen führen zur Ausheilung der mechanischen Defekte. Die Kristalle überwachsen Vertiefungen. In wassergefüllten Rissen kommt es zum räumlichen Wachstum von Dihydratnadeln. Der hierdurch verringerte Rissraum führt, insbesondere bei Bindern der

Betaform, zur deutlichen Verkleinerung der inneren und äußeren Partikeloberfläche. Die Oberflächencharakteristik wird massiv verändert, wobei infolge des Schicht-um-Schicht-Wachstums der ursprüngliche Partikel des Ausgangsstoffes pseudomorph erhalten bleibt (Abb. 57).

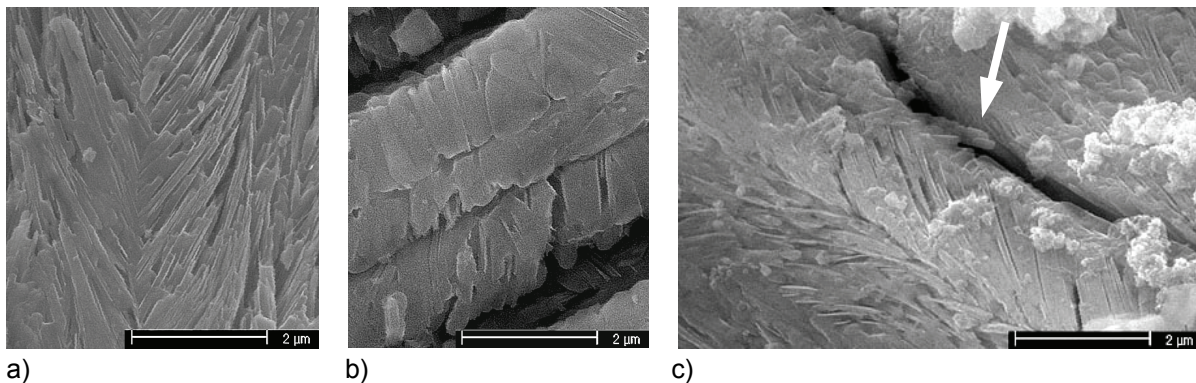


Abb. 56 a, b, c: Dihydrat-Neubildungen nach einer künstlichen Alterung (14 d/ 98 %) eines Brandgipses (6 h/ 250 °C)

- a) flach aufliegende Dihydratnadeln, typisches V-förmiges Kristallisationsmuster
- b) schieferartige Anordnung von Dihydrat-Plättchen
- c) Rissheilung durch Hineinwachsen von Dihydrat-Kristallen

Unterschiede in Ausbildung und Menge des Alterungsdihydrates sind nur bei gleichen Alterungsbedingungen auf die Art des Bindemittels zurückzuführen, da diese durch den binder-spezifischen Alterungsfortschritt verursacht werden. Ein vergleichsweise geringer Alterungsfortschritt deutet auf eine geringere Reaktivität hin. Dieser ist im ESEM anhand eines filmartigen Überzuges einzelner Oberflächenbereiche erkennbar. Diese erscheinen glatter, ohne dass einzelne Kristalle sichtbar sind. Im weiteren Verlauf werden Ecken und Rissufer abgerundet (Abb. 58 b). Bei einem erhöhten Alterungsfortschritt mit Alterungsdihydratmengen über 5 M-% sind nadelige Gipskristalle im typischen V-förmigen Winkel (Abb. 56 a, c und 58 c) oder großflächige Dihydratschollen (Abb. 56 b und 58 a) deutlich zu erkennen. Sie umhüllen die gesamte Partikeloberfläche. Diese oberflächige Dihydratschicht wird zunehmend dicker (Abb. 58 a).

Der Vergleich der Mengen des zu einem bestimmten Zeitpunkt gebildeten Alterungsdihydrates zeigt auf, dass sich Halbhhydrat aus A III genauso schnell umsetzt wie beta-halbhhydratreiche Proben. Demnach führt eine höhere Reaktivität der Halbhhydratphase im Beobachtungszeitraum von 14 d nicht zu einer höheren Umsetzung von Dihydrat. Es kommt im Gegensatz dazu bei weniger reaktivem Material anfänglich schneller zur Kondensatbildung, da weniger Zeit für den Abbau von Anhydrit III und hoher Oberflächenenergie benötigt wird. Auch Alphahalbhhydrat zeigt im Vergleich zu Stuckgips oder Laborbrandgipsen ein schnelleres Einsetzen der Dihydratbildung (Tab. 21). Die in Kapitel 4 beobachteten Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeit in Wasser zwischen den verschiedenen Halbhhydraten sind beim Schicht-um-Schicht-Wachstum nicht festzustellen, da die Reaktionsgeschwindigkeit im Wasserfilm insgesamt sehr gering ist.

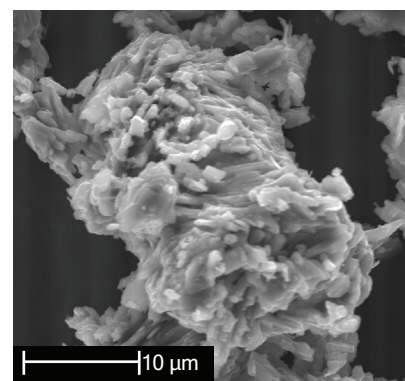


Abb. 57: REM-Aufnahme; pseudomorph erhaltene Form eines REA-Gipspartikels nach nahezu vollständiger Umsetzung des Binders 120/24 in Alterungsdihydrat nach 3 M bei 98 % rel. LF

Tab. 21: Änderung der Phasenzusammensetzung unterschiedlich reaktiver Halbhydrate, insbesondere alterungsbedingte Dihydratbildung im Verlauf einer Alterung bei 98 % rel. LF

| | ind. Alpha-HH | | | ind. Stuckgips | | | Laborbrand (REA(K)_24h/ 120°C) | | |
|--------------------|---------------|------|------|----------------|------|------|-----------------------------------|------|------|
| Alterung (98 %) | – | 3 d | 14 d | – | 3 d | 14 d | – | 3 d | 14 d |
| KW | 5,7 | 6,3 | 6,4 | 6,1 | 6,8 | 6,6 | 3,6 | 6,4 | 7,3 |
| HH | 98,4 | 94,6 | 95,5 | 96,2 | 96,5 | 96,2 | 54,6 | 94,7 | 88,0 |
| AIII | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 40,3 | 0,0 | 0,0 |
| All,s | 1,6 | 1,5 | 1,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,8 | 0,3 | 1,1 |
| All (XRD) | 2,2 | 2,0 | 2,1 | 3,8 | 3,5 | 3,8 | 5,1 | 3,0 | 2,9 |
| DH (XRD) | 0,0 | 2,1 | 3,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,4 |

Der Unterschied im Reaktionsvermögen zwischen Halbhydrat und Anhydrit II macht sich dagegen deutlich bemerkbar. Im Vergleich überwiegen Lösungsgeschwindigkeit, Reaktivität und Oberflächenenergie der Phasen gegenüber dem Einfluss der BET-Oberfläche. Auch bei hohen BET-Oberflächen bildet sich Alterungsdihydrat nur zögerlich aus A II. Ist bereits ein Teil des feinkristallinen schwerlöslichen Anhydrits in Dihydrat übergegangen, deutet dies auf einen fortgeschrittenen Alterungszustand hin.

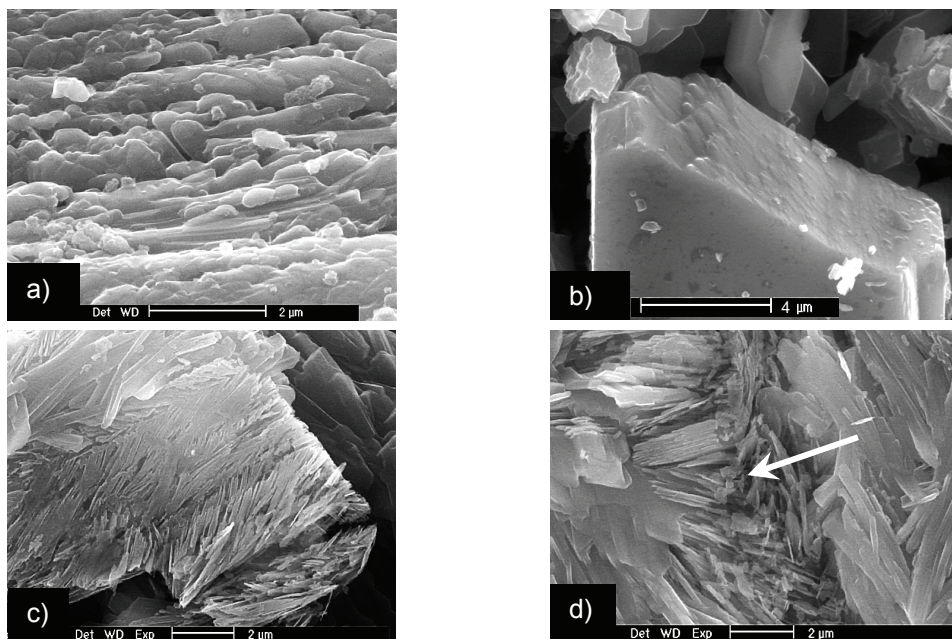
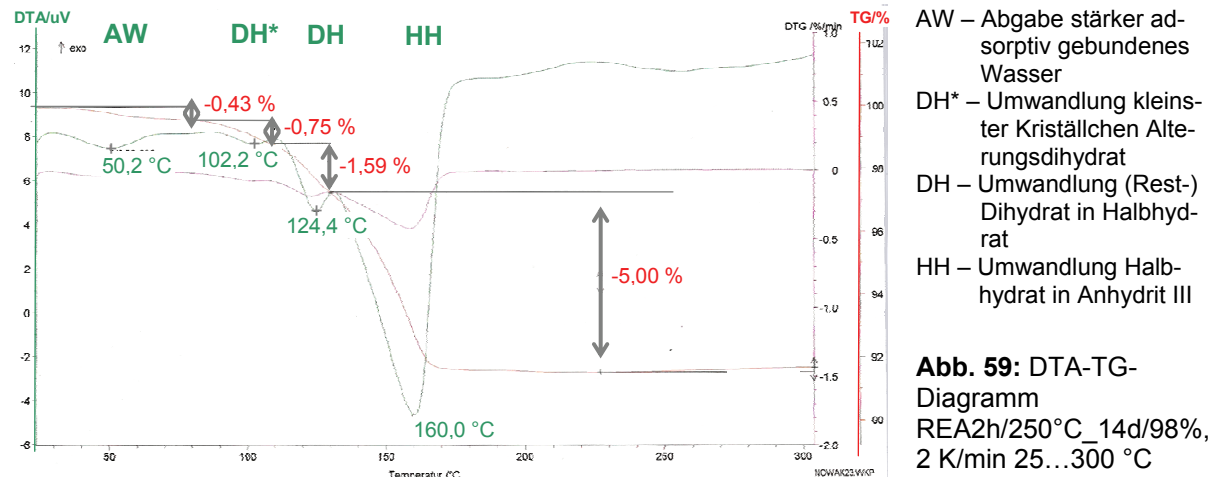


Abb. 58 a, b, c, d: ESEM-Aufnahmen unterschiedlicher Stadien und Ausbildung von Alterungsdihydrat auf Calciumsulfatbinderpartikeln. a: Vergleichsweise dicke Schicht schollenartiger Dihydratkristalle, die den gesamten Partikel umhüllt, b: Ecken und Kanten erscheinen abgerundet (Naturanhydrit_gemahlen/14/98), c: Schwalbenschwanz- bzw. Fischkrätenmuster d: räumliches Schicht-um-Schicht-Wachstum (NG/350/14/98)

Die feinen Alterungsdihydrat-Kriställchen zeigen gegenüber dem Ausgangsstoff REA-Dihydrat ein verändertes Entwässerungsverhalten. Sie dehydratisieren bei DTA-Untersuchungen mit einer Aufheizrate von 2 K/min bereits oberhalb von 80 °C. Die Entwässerung des Ausgangsstoffes setzt dagegen bei 110 °C ein (Abb. 55). Bei Restdihydrat unvollständig entwässerter Proben beträgt diese Temperatur 100 °C. Dies ist durch die infolge Aufzehrung verursachte Verringerung der Kristallitgrößen zu erklären. Während mittels Rietveld-Auswertung der Röntgenproben für REA-Gips Kristallitgrößen größer 1000 nm berechnet werden, liegen geringe

Gehalte an Restdihydrat von bis zu 5 % im Bereich von 300 bis 400 nm. Für reine Dihydratneubildungen werden Kristallitgrößen zwischen 90 und 200 nm ermittelt. Ein weiterer Grund für die größere Instabilität von Alterungsdihydrat ist, neben der Lage an der Oberfläche, im hohen micro strain zu suchen. Er beträgt beispielsweise 0,5 % gegenüber einem Wert von 0,1 % von Restdihydrat im Inneren der gleichen Proben. Ursächlich für die verstärkte Gitterstörung ist das behinderte Wachstum des Alterungsdihydrates innerhalb des Wasserfilms.



Proben, welche sowohl Restdihydrat (bis 5 %) als auch Alterungsdihydrat aufweisen, zeigen mit Hilfe eines geeigneten Messregimes (1 mg, 2 K/min, normale Atmosphäre ohne Entlüftung) ein differenzierbares Entwässerungsverhalten. Abb. 59 zeigt dies am Beispiel der 14 d bei 98 % rel. LF gealterten Probe REA2h/250°C_14d/98%, deren Freie Feuchte vor der Messung im Exsikkator entfernt wurde. Vor dem Dihydratpeak, welcher bei der für dieses Aufheizregime gewohnten Temperatur geringer Mengen Restdihydrat liegt, ist ein weiterer Peak mit einer zugehörigen Masseabnahme erkennbar. Er ist der Entwässerung feinsten Dihydrat-Kriställchen an der Partikeloberfläche zuzuordnen. Ist ausschließlich Alterungsdihydrat vorhanden, liegt der Entwässerungspeak immer bei dieser deutlich geringeren Temperatur (s. Abb. 52).

3.5 Zusammenfassung Feuchtaufnahme

3.5.1 Hierarchie der Feuchtaufnahme

Die Alterung von Calciumsulfatbindemitteln basiert in erster Linie auf der starken Hygroskopizität von Anhydrit III, welcher sich unter großem Energiegewinn sofort in Halbhydrat umwandelt, sowie der Adsorption von Wasserdampf aus der Luft, um Oberflächenenergien abzubauen. Es ist festzustellen, dass erst nach einem gewissen Alterungsfortschritt und bei ausreichender Luftfeuchtigkeit Dihydrat gebildet wird.

Im Zuge einer fortschreitenden Adsorption, welche zunächst an den energiereichsten Stellen stattfindet, sich dann ausbreitet und multimolekulare Wasserschichten aufbaut, die naturgemäß der Kondensation vorausgehen, kommt es zur permanenten Veränderung der Bindungskräfte. Ein Großteil des adsorbierten Wassers wird bei 40 °C im Trockenschrank ausgetrieben. Geringfügige, über die Alterungsdauer veränderliche Anteile des Adsorptionswassers sind jedoch stärker gebunden. Wenngleich keine Systematik des stärker adsorptiv gebundenen Wassers erkennbar und die Quantifizierung problematisch ist, eignen sich die gewonnenen

Erkenntnisse dennoch für eine Modelvorstellung. Sie macht unter Einbeziehung der Gesetzmäßigkeiten, welcher jede Adsorption und Kondensation unterliegt, eine deutliche Hierarchie der Mechanismen der Feuchtaufnahme deutlich.

Demnach setzt sich die Menge der aufgenommenen Feuchte (Massezunahme) zusammen aus der:

- stöchiometrischen Einbindung von 0,5 mol Wasserdampf in das Kristallgitter von A III und damit Umwandlung in Halbhydrat
- Anlagerung von Freier Feuchte
- Anlagerung von stärker adsorptiv gebundenem Wasser
- Kondensation auf der Oberfläche und in den Poren der Partikel
- stöchiometrischen Einbindung von 1,5 mol Kristallwasser durch Umwandlung von Halbhydrat in Dihydrat bzw. 2 mol Kristallwasser durch Umwandlung von Anhydrit II in Dihydrat

Für das überstöchiometrische Wasser ist von nur einer physikalisch bedingten Bindungsart auszugehen, deren Bindungskraft sich linear ändert.

Die Abbildungen 60 a, b, c stellen schematisch die Adsorption von Wassermolekülen in einer Mesopore dar. Demnach kommt es zunächst zu einer monomolekularen (a) und im weiteren Verlauf zu einer multimolekularen Belegung (b). Abbildung 60 c deutet die Verteilung der Bindungskräfte an. Sie sind an der Porenwandung am größten und nehmen mit zunehmendem Abstand zur Feststoffoberfläche ab. Die geringste Bindung ist in der äußeren Wasserschicht anzutreffen, auf die sich die Anziehungskraft der Materialoberfläche nicht mehr auswirkt und ausschließlich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Wassermolekülen zum Tragen kommen.

Überdies ist die Bindungsstärke auch im Zusammenhang mit der Porengröße zu sehen. Demzufolge erhöhen sich die Coloumb-Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Porenwänden ebenfalls mit abnehmendem Porendurchmesser.

Wenn ausreichend hohe Luftfeuchtigkeiten bzw. „ausreichend“ kleine Porenradien zur Überschreitung des Sättigungspunktes führen, kommt es zur Kondensation in den Poren und auf der Partikeloberfläche. Das bedeutet auch, dass die physikalische Anlagerung von Feuchtigkeit aus der Luft infolge erhöhter Oberflächenenergien eine Voraussetzung für die Bildung von flüssigem Wasser darstellt, welches dann der chemischen Reaktion von Halbhydrat und Anhydrit II in Dihydrat zur Verfügung steht.

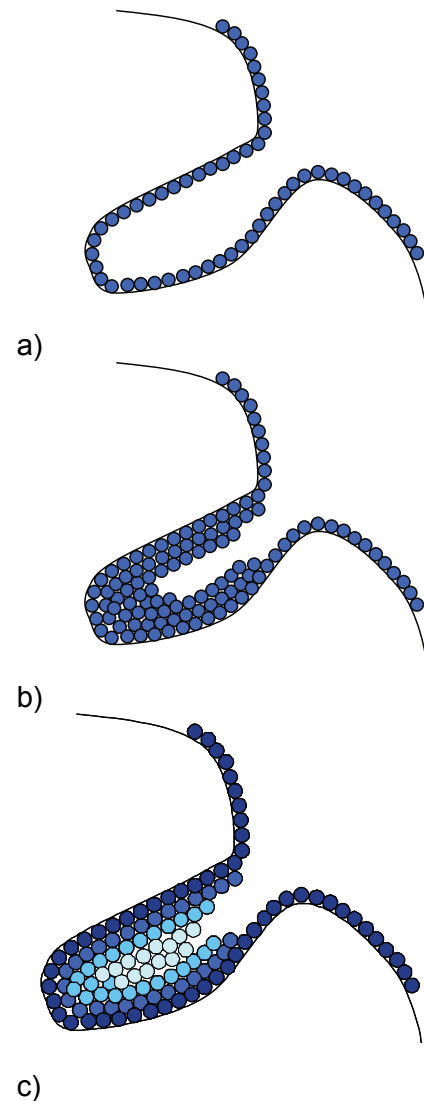


Abb. 60 a, b, c: mono- bis multimolekulare Belegung der Poren je nach Alterungsfortschritt, Abnahme der Bindungskraft (von dunkel zu hell) mit zunehmendem Abstand der H₂O-Molekülschicht zur Porenwandung

Bei trocken gebrannten Calciumsulfatbindemitteln kommen bevorzugt Risse und Poren im Nanometerbereich, aber auch Zwickel zwischen den Partikeln für eine Kapillarkondensation in Betracht. Die Abbildungen 61 a bis d zeigen bei zunehmender Vergrößerung (bis 32 000fach) die Bereiche möglicher Kapillarkondensation (a: stark zerstörte Oberfläche und teilweiser Zerfall eines trocken gebrannten CaSO_4 -Partikels, b: innere Oberfläche des gebrannten CaSO_4 -Partikels, c: Mikrorisse auf der Partikeloberfläche, d: Mikroporen $\sim 10\ldots 4\text{ nm}$)

Die Bildung von Alterungsdihydrat schreitet durch ein Schicht-um-Schicht-Wachstum fort, bis das gesamte reaktionsfähige Material umgesetzt ist. Hierbei wird zuerst aus Halbhydrat und wesentlich langsamer aus Anhydrit II Dihydrat gebildet. Innerhalb von 14 d bei 98 % rel. LF ist eine Umsetzung von Anhydrit II in Dihydrat insbesondere bei A IIs, der schwerlöslichen Reaktionsstufe, zu beobachten.

3.5.2 Partikelreaktivität

Geschwindigkeit und Menge der aufgenommenen Feuchtigkeit sind von der relativen Luftfeuchtigkeit und der Reaktivität des Partikels abhängig. Unter Partikelreaktivität ist der energetische Zustand des Partikels in seiner Gesamtheit zu sehen. Hierzu tragen sowohl die unterschiedliche, thermodynamisch bedingte Reaktivität der abbindefähigen Phasen bei als auch die Oberflächenenergie. Je nach Herstellungsbedingungen (insbesondere Dehydratationsgrad, spezifische Oberfläche und mechanische Aktivierung durch Mahlung) gehen beide Ursachen mit unterschiedlich großen Anteilen ein.

Die partikelseitigen, granulometrischen Einflussgrößen, welche letztendlich den Energiebeitrag der geometrischen Oberfläche liefern, sind im Gegensatz zur chemischen Reaktivität der Mineralphasen physikalisch begründet. Sie stellen die belegbare Fläche (BET-Oberfläche) sowie aktive Zentren bereit und werden von der Feinheit der Partikel sowie den thermisch und/ oder mechanisch bedingten Oberflächendefekten bestimmt.

Wie in Kapitel 4 aufgezeigt wird, ist die chemische Reaktionswilligkeit phasenspezifisch und stark von Kristallitgrößen und Gitterstörungen beeinflusst. Der Adsorptionswilligkeit ist außerdem die chemisch und kristallographisch bedingte Oberflächenenergie der Mineralphasengrenzfläche zuzuordnen.

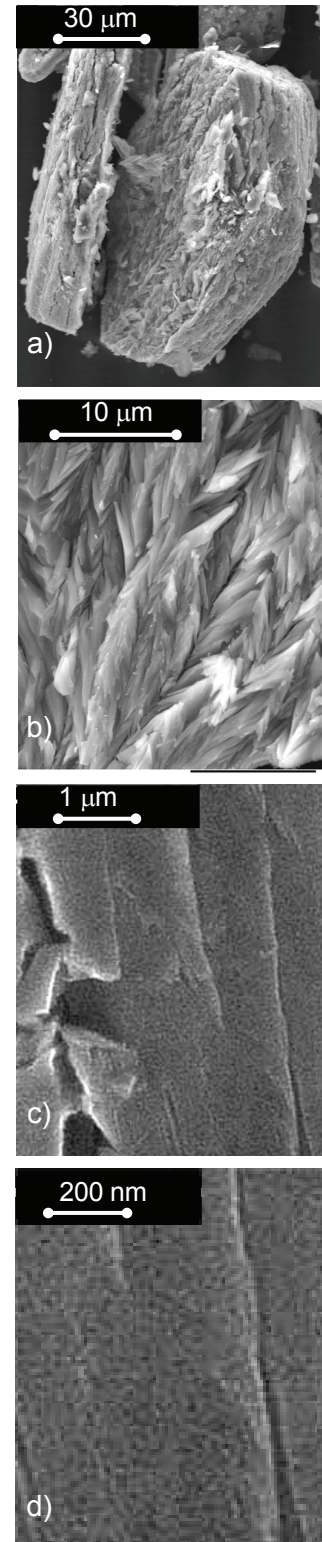


Abb. 61 a, b, c, d: stark vergrößerte Oberfläche von CaSO_4 -Bindemitteln (Laborbrand $120^\circ\text{C}/8\text{ h}$)

Die Mineralphasen Halbhydrat und Anhydrit II rufen unterschiedliche polare Kräfte hervor. Diese äußern sich in Form von phasenspezifischen elektrostatischen Wechselwirkungen der CaSO_4 -Moleküle mit den Elektronen der Wassermoleküle der Luft. Die höchste Oberflächenenergie zeigt trocken gebranntes, ungealtertes Halbhydrat mit der größten BET-Oberfläche. Hierbei wirken sich auch die speziellen Eigenschaften infolge Mikro- und Mesoporesität („Kapillareffekt“) aus. Darüber hinaus führt eine Mahlung infolge mechanischer Aktivierung zur Schaffung lokaler Bereiche hoher Oberflächenenergie. Diese aktiven Zentren sind, wie auch anderweitig verursachte Oberflächendefekte, unter anderem auf Kristallgitterdefekte der Mineralphasen an der Oberfläche zurückzuführen.

3.5.3 Schlussfolgerungen und Wertung der Einflussgrößen der Feuchteaufnahme

Die Einflussgrößen auf die Partikelreaktivität und somit auf das Feuchteaufnahmeverhalten sind in Abbildung 62 qualitativ dargestellt. Maßgebend ist zumeist die Phasenzusammensetzung.

Sobald A III vorhanden ist, führt sein hygroskopisches Verhalten zur mengenmäßig größten Massezunahme. Sie entspricht dem aufzunehmenden Kristallwasser für die sofortige und vollständige Umwandlung in Halbhydrat. Dieses Verhalten führt außerdem dazu, dass die Anlagerung von Freier Feuchte verzögert wird. Insbesondere in abgeschlossenen Gefäßen wirkt A III somit als Trocknungsmittel. Die Verzögerung bewirkt jedoch im Vergleich zu A III-freien Halbhydraten kein späteres Einsetzen der Kapillarkondensation und der damit einhergehenden alterungsbedingten Dihydratbildung. Der Vorgang der teilweisen Rehydratation von A III in Halbhydrat beinhaltet bereits eine Form der Absättigung erhöhter Oberflächenenergien und Abbau von Gitterstörungen, die eine sofort im Anschluss an die Phasenumwandlung stattfindende Ausbildung multimolekularer Wasserschichten ermöglicht. Somit wird das zunächst schnellere Voranschreiten der rein physikalisch basierten Absättigung aktiver Zentren von reinem Halbhydrat im Vergleich rasch aufgeholt.

Halbhydrat bedingt ebenfalls eine größere Massezunahme. Es verursacht die größte Menge an physikalisch gebundenem Wasser. Sowohl die Menge an Freier Feuchte als auch die Menge stärker adsorptiv gebundenen Wassers ist hier am höchsten. Dies kann nicht allein anhand der großen BET-Oberfläche erklärt werden. Bei labormäßig erbrannten Anhydrit II-haltigen Gipsbindern ist die BET-Oberfläche teilweise größer, da die Zerstörung des Partikels mit steigender Brennbeanspruchung weiter fortschreitet. Hierdurch nehmen die mechanischen Defekte zu.

Da Halbhydrate der Betaform eine weitaus größere Menge an physikalischem Wasser anlagern als Alphahalbhydrate, ist es naheliegend, neben der bis zu 10fach größeren BET-Oberfläche, den kryptokristallinen Charakter als weiteren Einflussfaktor für die große Kapazität zur Adsorption anzuführen. Die große Anzahl der Kristallite erleichtert die Diffusion innerhalb des Partikels und stellt eine große interkristalline Adsorptionsfläche zur Verfügung. Es ist ebenfalls denkbar, dass sie eine stärkere Bindung infolge der interkristallinen Kräfte verursacht. Die höheren Bindungsenergien von Betahalbhydrat im Vergleich zu Alphahalbhydrat und Anhydrit II sind anhand der mittels IGC gemessenen Desorptionsenergien nachgewiesen. Überdies stellt Halbhydrat im Vergleich zu Anhydrit II eine stärkere Säure (Elektronenakzeptor) dar,

die mit Wasser (Base) spürbar stärker wechselwirkt. Hierdurch ist erklärbar, dass nur bei halbhydrathaltigen Calciumsulfaten stärker adsorptiv gebundenes Wasser nachgewiesen wird.

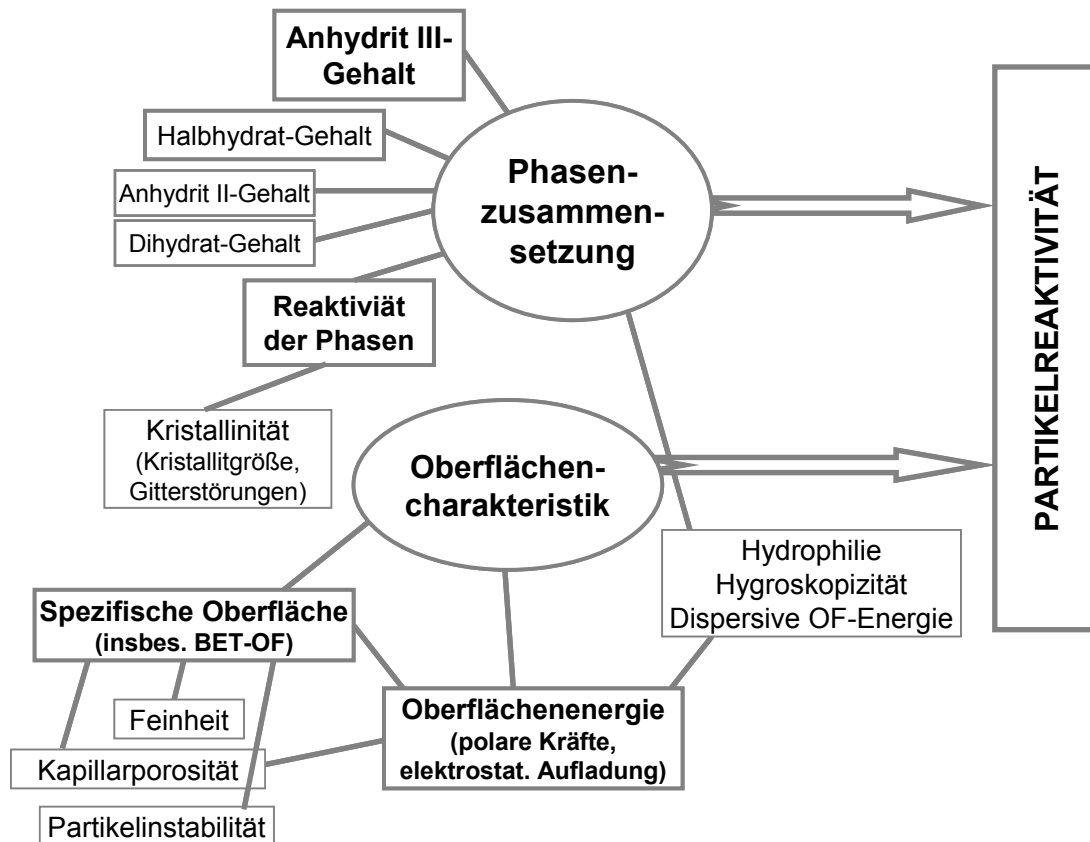


Abb. 62: Zusammenhänge der Partikelreaktivität und qualitative Wichtung der Einflussgrößen

Thermisch entstandener Anhydrit II lagert entsprechend seiner spezifischen Oberfläche eine mehr oder minder hohe Menge an physikalischem Wasser an. Sie nimmt mit zunehmender Vervollkommenung des Kristallgitters von Anhydrit II, d.h. mit abnehmender Reaktivität ab und ist ausschließlich als Freie Feuchte gebunden. Anhydrit II bildet bereits in seiner anfänglichen Entstehung eine zunehmend diffusionshemmende Schicht für A III und das aus ihm entstehende Halbhydrat, welche die Geschwindigkeit des Alterungsfortschrittes bremst.

Bei vergleichbarer Phasenzusammensetzung wird die Oberflächencharakteristik, insbesondere die BET-Oberfläche maßgebend. Je nach Feinheit, Oberflächendefekten, aktiven Zentren und Porosität trägt sie maßgeblich zu der Menge adsorbierten Wassers und der Bindungskraft bei. Abgesehen von der chemisch bedingten hohen Bindungskraft von Halbhydrat, kommt es durch den Eintrag von Mahlenergie sowie der Schaffung von Bruchflächen und Gitterverzerrungen der Phasen an der Partikeloberfläche zu einer zusätzlichen Erhöhung der Oberflächenenergie. Sie wird jedoch erst bei gleicher Phasenzusammensetzung und BET-Oberfläche spürbar. Dann jedoch wirken sich unterschiedlich Beanspruchungsarten in differenzierbarer Weise aus.

4 Ergebnisse – Reaktivität

4.1 Ziel der Untersuchungen

Die Reaktivität wird als Zusammenwirken von chemischem Potenzial und Reaktionskinetik verstanden. Dabei sind Wärmemenge und Löslichkeit während der Reaktion einer abbindefähigen Calciumsulfatphase mit Wasser Ausdruck des chemischen Potenzials. Lösungs- und Hydratationsgeschwindigkeit bzw. deren charakteristischer zeitlicher Verlauf beschreiben den kinetischen Aspekt. Die Hydratation von Calciumsulfatbindemitteln ist demnach nicht nur durch die Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand gekennzeichnet, sondern außerdem durch den zeitlichen Ablauf, welcher gewissen Gesetzmäßigkeiten und Einflüssen unterworfen ist. Die Thermodynamik stellt somit den Bestandteil der Reaktivität dar, welcher das Reaktionsvermögen bzw. die -fähigkeit wiedergibt. Da es ein Charakteristikum der Calciumsulfatbindemittel ist, Reaktionen teilweise entgegen ihres potenziellen Vermögens nicht, verzögert oder unvollständig innerhalb notwendiger Zeiträume (Verarbeitungs- und Abbindezeiten) einzugehen, ist es unerlässlich, den Reaktivitätsbegriff um die Reaktionskinetik zu vervollständigen.

Die wesentliche Zielstellung der Untersuchungen der Reaktivität besteht in der Unterscheidung, ob die Reaktion maßgeblich vom chemischen Potenzial beeinflusst wird, sich in eine stabilere Phase umzuwandeln (thermodynamisch berechenbar), oder von Lösungshemmungen. Diese komplexe Betrachtungsweise erweist sich aufgrund des vielfach zitierten unberechenbaren Verhaltens, das Calciumsulfate trotz ihrer chemischen Einfachheit aufweisen, als notwendig. In Abhängigkeit der Herstellungsbedingungen verursachen kinetisch wirksame Faktoren Unterschiede im Reaktionsverhalten. Dazu gehören hygromechanische Instabilität (Kornzerfall bei Kontakt mit Wasser) sowie oberflächenenergetische Aspekte des Partikels, wie Korngrößenverteilung, BET-Oberfläche und mechanische Defekte infolge thermischer und mechanischer Beanspruchung durch Brennprozess und Mahlung. Die Instabilität der abbindefähigen Phasen (chemisches Potenzial, innere Energie) nimmt jedoch den weitaus größten Einfluss auf das Reaktionsvermögen. Außerdem können die genannten kinetischen Faktoren zur Veränderung des Energiezustandes beitragen. Diese exothermen Faktoren äußern sich insbesondere im Lösungsverhalten sowie in Lösungs-, Zerfalls- und Benetzungswärme und wirken sich so auf das Hydratationsverhalten aus. Außerdem beeinflussen sich die verschiedenen Phasen untereinander.

Darüber hinaus sind die untersuchten Multiphasengipsbinder nicht nur als Phasengemisch zu betrachten, sondern auch das spezifische Verhalten der einzelnen Calciumsulfatphasen. Die Untersuchungsergebnisse geben Aufschluss darüber, wie deutlich sie je nach Herstellungsbedingungen variieren.

Die Reaktivität soll insbesondere im Hinblick auf die Auswirkungen der Alterung auf den Hydrationsprozess bewertet werden. Des Weiteren wird die Reaktivität vor der Alterung in Abhängigkeit ihrer herstellungsbedingten Eigenschaften erfasst, so dass das Ausmaß der Beeinflussung einer Alterung auf die Reaktionsfähigkeit in Beziehung zum ausgehenden Zustand beschrieben werden kann.

4.2 Thermodynamik

Um das Vermögen zu einer chemischen Reaktion der abbindefähigen Calciumsulfatphasen einzuschätzen, werden die jeweiligen Reaktionsenthalpien aus Tabellenwerten für Standardbildungsenthalpien berechnet. Sie sind Ausdruck der zu erwartenden Wärmemengen, die bei der Hydratation abgegeben werden. Bei konstantem Druck und Volumen entspricht die Reaktionsenthalpie (dH) der Änderung der inneren Energie (dU), die dem Stoffsystem durch einen Wärmestrom (dQ/dt) zu- oder abgeführt wird. Die innere Energie eines Stoffes entspricht weitgehend der Bindungsenergie seiner Teilchen (Gitterenergie, Enthalpie) und deren Größenordnung und Anordnung zueinander (Unordnungszustand, Entropie).

Die Wärmemenge (dQ) des Systems stellt das Potenzial der thermischen Wechselwirkung dar. Die thermischen Wechselwirkungen eines Systems mit seiner Umgebung werden in der Entropie (dS) ausgedrückt, d.h. die freie Energie wird bei einer freiwilligen chemischen Reaktion und Konstanz von Druck und Temperatur infolge Entropieänderung in Form von Wärme abgegeben. Die zu erwartende Entropieänderung ist demzufolge die Antriebskraft einer chemischen Reaktion, die Enthalpieänderung entspricht dahingegen dem Betrag des Energiegewinns. Damit eine chemische Reaktion freiwillig ablaufen kann, muss die freie Reaktionsenthalpie dG_R (Gibb'sches Potenzial) einen negativen Wert annehmen [HAUPT, HEMMINGER 1989, HUHEEY]. An dieser Stelle dient ihre Berechnung dazu, aufzuzeigen, welche Hydratationsreaktionen im Calciumsulfatsystem mit Wasser und Wasserdampf möglich sind bzw. bevorzugt ablaufen.

Alle thermodynamischen Zustandsgrößen werden als Differenzial angegeben, da ihre Größe nur indirekt als Änderung eines Zustandes gemessen werden kann. Sie sind von Druck und Temperatur abhängig und können jeweils bei definierten Bedingungen bestimmt werden, indem eine unendlich kleine (infinitesimale) Änderung der jeweiligen Größe betrachtet wird.

Der Zusammenhang der Hydratationsenthalpie dH und der inneren Energie dU ergibt sich nach Glg. 4.1 und für p und $V = \text{konstant}$ nach Glg. 4.2, nach welcher außerdem der Zusammenhang zur Wärmemenge Q einer chemischen Reaktion hergestellt wird.

$$dH = dU + pdV \quad (4.1)$$

dH – Änderung der Enthalpie

dU – innere Energie

p – Druck

dV – Volumen

$$dH = dU = dQ; p, V - \text{konst.} \quad (4.2)$$

Die Reaktionsenthalpie aus Standardbildungsenthalpien der Tabelle 22 ($T = 298 \text{ K}$) wird lt. Glg. 4.3 berechnet.

$$\Delta H_R^{298} = \sum \Delta H_E^{298} - \sum \Delta H_A^{298} \quad (4.3)$$

Die Reaktionsenthalpie kann mit Hilfe der Temperaturfaktoren der molaren Wärmekapazität mit Glg. 4.4 für beliebige Temperaturen erhalten werden.

$$\Delta H_R^T = \Delta H_R^{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta c_{p,R}}{T} dT = \Delta H_R^{298} + \Delta a(T - 298) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - 298^2) - \Delta c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \quad (4.4)$$

Der Zusammenhang zwischen dem chemischen Potenzial μ und der inneren Energie ergibt sich aus:

$$\begin{aligned} dG &= dU - p \cdot dV + \mu \cdot dN \\ &= T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN \end{aligned} \quad (4.5)$$

dG – Änderung der Freien Enthalpie
dU – Änderung der inneren Energie
T – absolute Temperatur
dS – Änderung der Entropie
 μ – chemisches Potenzial
dN – Anzahl der Moleküle

freie Reaktionsenthalpie im Standardzustand T = 298 K (25 °C), Normaldruck

$$\Delta G_R = \Delta H_R - T \cdot \Delta S_R \quad (4.6)$$

ΔG_R – Änderung der Freien Reaktionsenthalpie
 ΔH_R – Änderung der Reaktionsenthalpie
T – absolute Temperatur
 ΔS_R – Änderung der Entropie

Die Berechnung der temperaturabhängigen freien Reaktionsenthalpie ΔG erfolgt nach Glg 4.7:

$$\Delta G_R^T = \Delta H_R^T - T \cdot \Delta S_R^T = \Delta H_0^{298} - T \Delta S_0^{298} + \int_{298}^T \Delta c_{p,R} dT - T \int_{298}^T \frac{\Delta c_{p,R} dT}{T} \quad (4.7)$$

mit ΔH_R^{298} nach Glg. 4.3 und 4.4 und ΔS_R^{298} wie folgt:

$$\Delta S_R^{298} = \sum \Delta S_E^{298} - \sum \Delta S_A^{298} \quad (4.8)$$

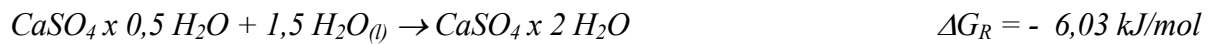
Tab. 22: Thermodynamische Kennwerte* der CaSO₄-Phasen

| Formel | Bildungs- wärme aus Elementen | Freie Bildungs- enthalpie aus Elementen | Entropie | Molare Wärmekapazität $c_p = f(T)$ * [J/mol*K] | | |
|--|-------------------------------------|---|--------------------------------------|---|-------------------|--------------------|
| | ΔH_0^{298} [kJ/mol]* | ΔG_0^{298} [kJ/mol]* | ΔS_0^{298} [J/(grd*mol)]* | a | b*10 ³ | c*10 ⁻⁵ |
| CaSO ₄ x2H ₂ O | 2025,53 | 1800,02 | 194,25 | 91,51 | 318,44 | - |
| β-CaSO ₄ x0,5H ₂ O | 1576,91 | 1437,92 | 134,50 | - | - | - |
| CaSO ₄ III | 1422,84 | 1310,93 | 108,52 | - | - | - |
| CaSO ₄ II | 1434,74 | 1322,20 | 106,85 | 77,60 | 92,05 | - 6,57 |
| H ₂ O (gasf.) | 242,17 | 228,92 | 188,99 | 30,59 | 10,31 | - |
| H ₂ O (aq.) | 286,24 | 237,52 | 70,01 | 53,00 | 47,68 | 7,25 |

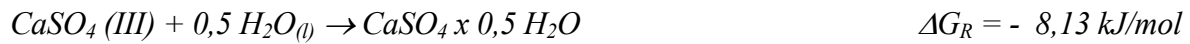
*Werte nach Babuškin et al. (1986) in 1 cal = 4,1848 J umgerechnet

Für die Hydratation von Halbhydrat und Anhydrit II zu Dihydrat ist bereits mehrfach nachgewiesen [KELLEY ET AL.; CHANG, OETZEL], dass es sich um irreversible Reaktionen handelt, welche ausschließlich mit flüssigem Wasser ablaufen. Unter Berücksichtigung dessen sind folgende Reaktionsgleichungen im CaSO₄-System von Interesse (mit Angabe der berechneten freien Reaktionsenthalpien bei 20 °C):

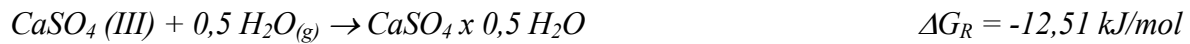
I. Halbhydratreaktion bei Hydratation und Alterung:



II. Umwandlung von Anhydrit III in Halbhydrat bei der Hydratation:



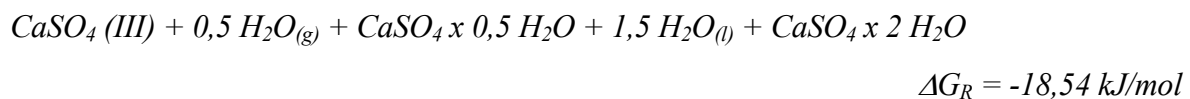
III. Umwandlung von Anhydrit III in Halbhydrat bei der Alterung:



IV. Gesamtreaktion von Anhydrit III in Dihydrat bei der Hydratation:



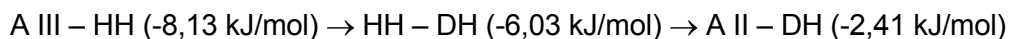
V. Gesamtreaktion von Anhydrit III in Dihydrat bei der Alterung:



VI. Reaktion von Anhydrit II bei Hydratation und Alterung:

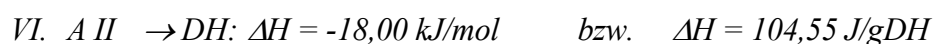
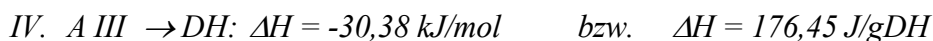
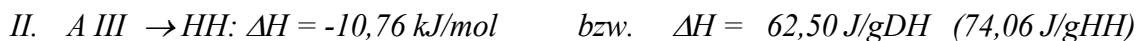


Entsprechend der erhaltenen Freien Reaktionsenthalpien ergibt sich thermodynamisch begründet folgende Reihenfolge bei der Hydratation eines Multiphasengipsbinders der alle abbindefähigen Phasen enthält:

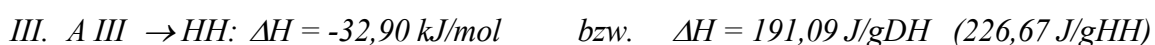


Auffällig ist auch der deutlich höhere Energiegewinn bei der Umwandlung von A III mit gasförmigem Wasser im Vergleich zur Hydratation mit flüssigem Wasser. Der hohe Wert für die Gesamtreaktion von A III zu Dihydrat, bei welcher Halbhydrat aus A III weiter mit kondensiertem Wasser reagiert, ist dagegen hypothetisch, da für die Halbhydratreaktion Gleichung I verwendet wird. Vielmehr ist anzunehmen, dass das aus Anhydrit III gebildete Halbhydrat aufgrund des hohen Energiegewinns geringere Werte für ΔH_R^{298} und ΔS_R^{298} erreicht. Somit ist auch ein ähnlicher oder geringerer Wert als der der reinen Halbhydratreaktion denkbar.

Bei vollständiger Hydratation ergeben sich für 20 °C folgende Hydratationsenthalpien des exothermen Prozesses:



Der Energiegewinn der Umwandlung von Anhydrit III bei der Alterung beträgt bei 20°C:



4.3 Hydratationsverhalten in Abhängigkeit von thermischer Beanspruchung und Alterung

4.3.1 Ziel der Untersuchungen

Um das Reaktionsverhalten mit Wasser zu untersuchen, wird der Hydratationsprozess mit Hilfe eines isoperibolen Wärmeflusskalorimeters (Anfangskalorimeter der Fi. ZIAC) untersucht. Dabei werden, wie in Abb. 63 aufgezeigt, das chemische Reaktionspotenzial durch die Gesamtwärmemenge $Q(t_{\max})$ und der Verlauf der Reaktion durch die Wärmeentwicklungsrate dQ/dt beschrieben. Die Maxima der Wärmentwicklungsrate, welche die Umsatzrate der Hauptreaktionen kennzeichnen, werden als Maß der Reaktionsintensität verwendet.

Die Abbildung 64 a bis g zeigen an einigen Beispielen, inwiefern sich die unterschiedliche Reaktivität von Calciumsulfatbindemitteln im Hydratationsverhalten äußert. Dargestellt sind die Zunahme des Reaktionspotenzials sowie die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit, die jeweils zur Erhöhung der Reaktivität führen. Das Reaktionspotenzial nimmt hierbei von einem gealterten Halbhylrat ausgehend (Abb. 64 a) im Vergleich zum frisch gebrannten Bindemittel (Abb. 64 b) und weiter mit zunehmendem Anhydrit III-Gehalt infolge steigender Brennbeanspruchung (Abb. 64 c und d) zu. Die Reaktionsgeschwindigkeit eines industriellen Alphahalbhydrates (Abb. 64 e) ist gegenüber gealterten Betahalbhydratbindern (Abb. 64 f und g) am geringsten. Sie nimmt mit Bildung von Alterungsdihydrat (Abb. 64 g) wieder zu.

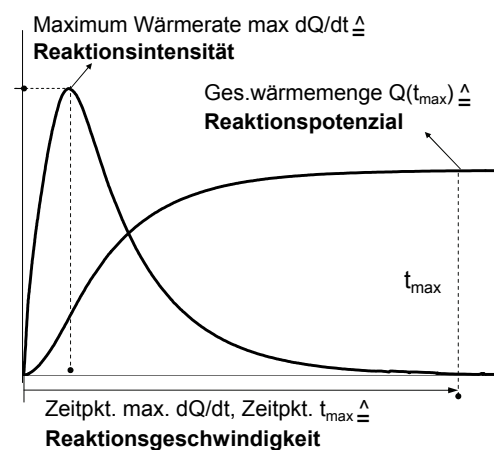


Abb. 63: kalorimetrische Parameter der Reaktivität am Bsp. eines Halbhylratbindemittels

Hierbei wird die Reaktivität des Mineralphasengemisches der Multiphasengipsbinder bestimmt. Demzufolge geht die Wärmemenge aller reaktiven Phasen ein. Um Aussagen bezüglich der einzelnen Phasen innerhalb des Gemisches treffen zu können, wird der Begriff der Phasenwärme eingeführt. Sie entspricht dem Teil der Wärmemenge, welcher vom jeweiligen Anteil der einzelnen Calciumsulfatphase freigesetzt wird. Bezogen auf die Stoffmenge bzw. eine Materialmenge von 1 g entspricht sie im Wesentlichen der Hydratationsenthalpie, welche andernfalls über die Ermittlung der Wärmekapazität in einem Differenzialscanningkalorimeter an Reinphasen bestimmt wird. Es zeigt sich anhand des vorangegangenen Kapitels thermodynamischer Berechnungen, dass dieser Vergleich gerechtfertigt ist, wenngleich Effekte aus Benetzung, Kornzerfall und Lösungswärme anteilig in die jeweilige Phasenwärme einfließen.

Die Phasenwärme Q_{PA} eines Phasenanteils PA berechnet sich wie folgt:

$$Q_{PA} = \frac{Q(t_{\max})[J/g]}{PA[\%]} \cdot 100\% \quad (4.9)$$

PA – Phasenanteil (HH – Phasenanteil Halbhylrat, AIII – Phasenanteil Anhydrit III, AII – Phasenanteil Anhydrit II)

Dabei kennzeichnet Q_{HH} die Phasenwärme, welche infolge der Reaktion von Halbhydrat mit Wasser zu Dihydrat freigesetzt wird, Q_{AIII} die Wärmeabgabe bei der Dihydratbildung aus Anhydrit III und Q_{AII} die Phasenwärme von Anhydrit II (bis zu einem festgesetzten Zeitpunkt).

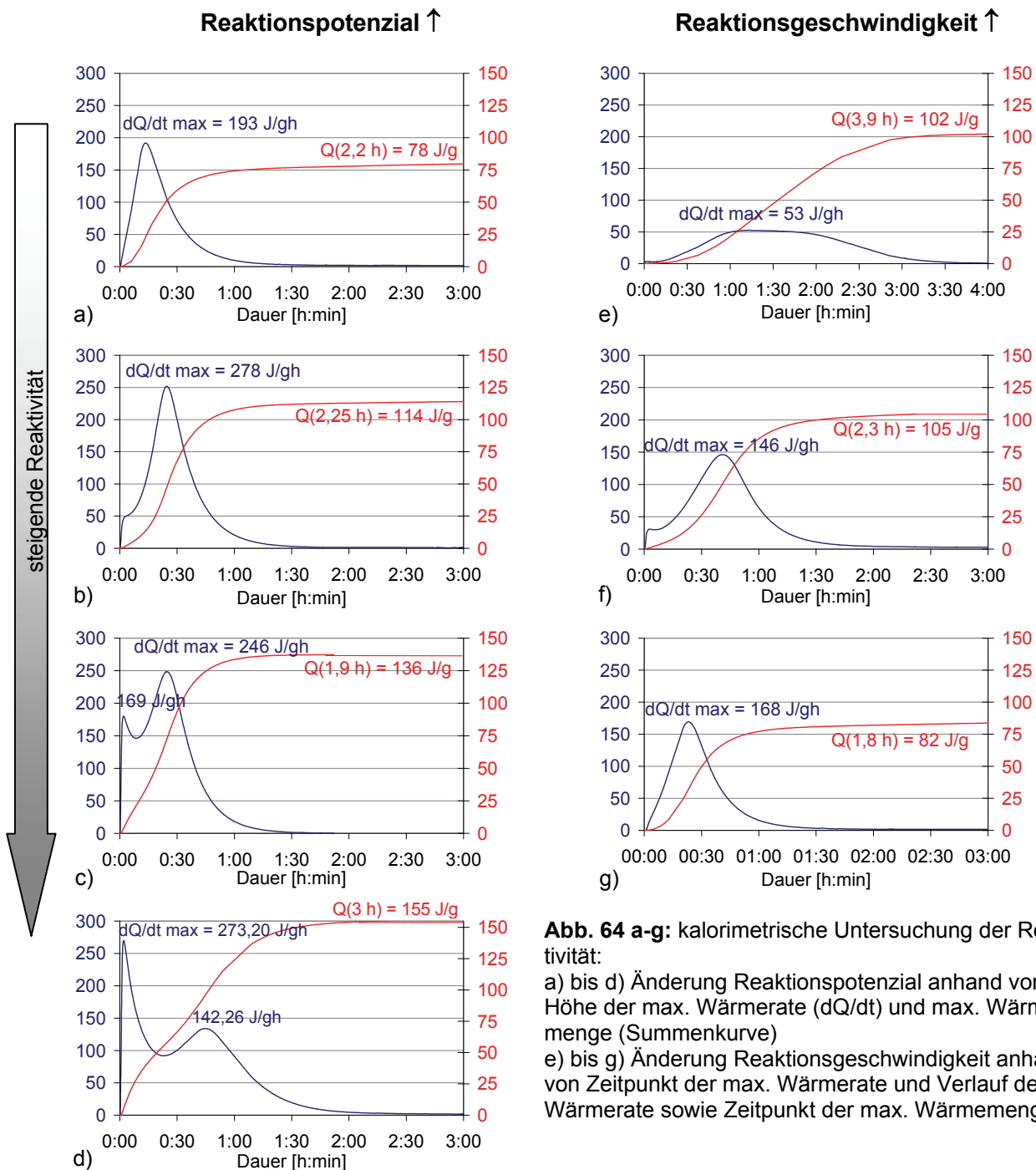


Abb. 64 a-g: kalorimetrische Untersuchung der Reaktivität:

a) bis d) Änderung Reaktionspotenzial anhand von Höhe der max. Wärmerate (dQ/dt) und max. Wärmemenge (Summenkurve)

e) bis g) Änderung Reaktionsgeschwindigkeit anhand von Zeitpunkt der max. Wärmerate und Verlauf der Wärmerate sowie Zeitpunkt der max. Wärmemenge

Beispiele: a) gealtertes Halbhydratbindemittel (REA24h/110°C_14d/98%, DH/HH = 18/ 82 %) b) frisch gebranntes Halbhydratbindemittel (REA24h/110°C, DH/HH = 11/ 89 %) c) Halbhydratbindemittel mit Anteilen an A III (REA2h/250°C, DH/HH/AIII/AII = 5/52/41/2 %) d) Bindemittel mit sehr hohem A III-Anteil (REA6h/250°C, DH/HH/AIII/AII = 0/11/74/15 %) e) industrielles Alphahalbhydrat (HH = 100 %) f) bei geringer Luftfeuchtigkeit gealtertes Halbhydratbindemittel (REA2h/250°C_3m/55%, DH/HH/AIII/AII = 5/ 93/ 0/ 2 %) g) bei hoher Luftfeuchtigkeit gealtertes Halbhydratbindemittel (REA2h/250°C_14d/98%, DH/HH/AIII/AII = 16/ 82/ 0/ 2 %)

Bei Anwesenheit von zwei oder drei reaktiven Phasen kann die Phasenwärme nur näherungsweise bestimmt werden, da die Untersuchungen zeigen, dass sowohl Halbhydrat als

auch Anhydrit III und II jeweils unterschiedliche Wärmemengen in Abhängigkeit vom Herstellungsprozess freisetzen. Bei Anwesenheit aller reaktiven Phasen wird Q_{HH} mit Annahmen für Q_{AIII} und Q_{AII} folgendermaßen berechnet:

$$Q_{HH} = \frac{100 \cdot Q(t_{\max}) - AIII \cdot Q_{AIII} - AII \cdot Q_{AII}}{HH} \quad (4.10)$$

mit Q_i in J/g und AIII, AII und HH in %

$Q_{AIII} = 169$ J/g und $Q_{AII} = 124$ J/g

(für die Berechnung von Q_{AIII} und Q_{AII} geht Q_{HH} mit 133 J/g als fester Wert ein)

[alle Annahmen lt. HENNING und KÜHL]

Das Maximum der Wärmerate zeigt die jeweilige Intensität der A III- bzw. Halbhydratreaktion innerhalb der Gesamtreaktion an. Darüber hinaus wird die spezifische Reaktionsintensität eingeführt. Dabei wird der Betrag des erreichten Maximums auf den Anteil der Phase im Phasengemisch bezogen. (Den Halbhydratpeak betreffend ist bei Anwesenheit von Anhydrit III zu berücksichtigen, dass hier der Halbhydratanteil des Phasengemisches und die aus A III entstandene Halbhydratmenge eingehen.) Die spezifische Reaktionsintensität erlaubt eine schnelle und eindeutige Aussage über die Reaktionsintensität bezogen auf den Phasenanteil und wird in den Kalorimetriediagrammen als Zahlenwert an den entsprechenden Maxima angegeben.

Die spezifische Reaktionsintensität wird wie folgt berechnet:

$$(dQ/dt)_{PA} \left[\frac{J}{10^{-2} g \cdot h} \right] = \frac{(dQ/dt)_{\max} [J/gh]}{PA[\%]} \quad (4.11)$$

Mit Hilfe der Phasenwärme und der spezifischen Reaktionsintensität ist es möglich, anhand einer großen Anzahl an Variationen der jeweiligen Mineralphasen aufzuzeigen, inwiefern sich die Reaktivität der Einzelphasen je nach Entstehungsbedingungen oder auch Anwesenheit anderer Phasenanteile ändert.

4.3.2 Halbhydrat

Insbesondere aufgrund der nicht einheitlichen Werte für die Hydrationswärme von Betahalbhydrat ist die Notwendigkeit einer differenzierten Betrachtung dieser Calciumsulfatphase gegeben. Im Verlauf der Untersuchungen wird deutlich, dass zwischen folgenden drei Arten von Betahalbhydrat prinzipiell differenziert werden muss, da sie sich in charakteristischer Weise in ihrer Reaktivität (sowohl in ihrer Hydrationswärmemenge als auch insbesondere ihrer Hydrationsgeschwindigkeit) unterscheiden, wobei darunter jeweils die Halbhydratphase innerhalb halbhydrathaltiger Bindemittel zu verstehen ist:

- frisch gebranntes Betahalbhydrat
von Art und Eigenschaften des Ausgangsstoffes und der Brennbedingungen (Brennaggregat, Brennregime, Umluft, Wasserdampfdruck, Aufgabemenge und Einfüllhöhe) sowie der Anwesenheit und Menge von Dihydrat abhängig
- gealtertes Betahalbhydrat
von Entstehungsbedingungen des frisch gebrannten Betahalbhydrates abhängig

- aus A III entstandenes Halbhydrat
von Entstehungsbedingungen des löslichen Anhydrits (Alpha- oder Betaform, Reaktivität) abhängig

Es zeigt sich, dass sich die Hydratationswärmemengen der drei Halbhydratarten überdies kontinuierlich in Folge der Alterung ändern. In Multiphasengipsbindern kann es je nach Phasenzusammensetzung vor der Alterung (Phasengemische im Nieder-, Mittel- und Hochbranntbereich) bei Einfluss von Feuchtigkeit zu allen Kombinationen der Halbhydratarten kommen. Das erklärt die unterschiedlichen Werte in der Literatur.

Die Darstellung der Ergebnisse für die Reaktivität von Betahalbhydrat folgt entsprechend der Einteilung der Halbhydrate nachstehender Systematik:

- a) Abhängigkeit der Reaktivität von den Herstellungsbedingungen (Brennregime)
- b) Veränderung der Reaktivität in Abhängigkeit vom Alterungsfortschritt (Reaktivität gealterter Halbhydrate mit und ohne Alterungsdihydrat)
- c) Vergleich der Reaktivität von gealtertem Halbhydrat und Halbhydrat aus A III

a) Abhängigkeit der Reaktivität von Betahalbhydrat vom Brennregime

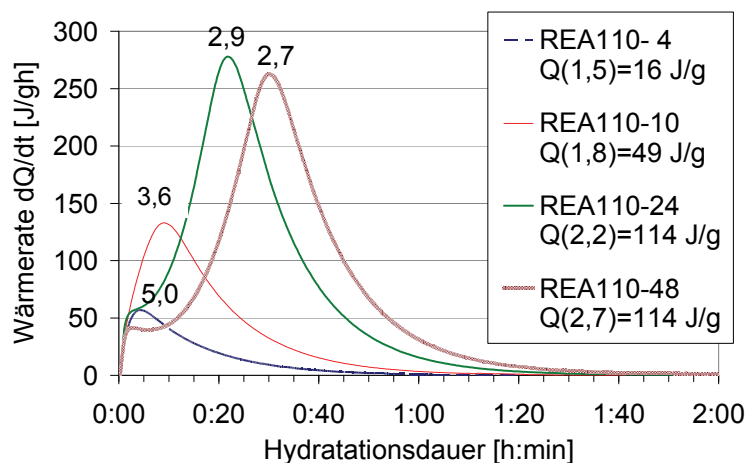
Die Reaktivität der Halbhydrate ändert sich je nach Brennregime bei der Herstellung. NEWMAN UND WELLS fanden bereits 1938 heraus, dass die Lösungswärmen in 2n-Salzsäure mit steigender Brenndauer und Temperatur kontinuierlich zunehmen. KELLEY ET AL. und SMITH maßen ebenfalls je nach Entstehung der Halbhydrate unterschiedliche Energien. Durch die Änderung der Brenntemperatur, der Brenndauer (Haltezeit), der Eigenschaften des Ausgangsmaterials (insbesondere Korngröße und Anteile an Nebenbestandteilen) sowie Brennaggregat (Muffelofen, Trockenschrank, Ofenvolumen, Umluft), Aufgabemenge und Füllhöhe (Brennen auf Blech oder in keramischen Brenngefäßen mit und ohne Abdeckung) kommt es zur Änderung der Phasenzusammensetzung und Partikelreaktivität. Letztendlich wirkt sich in allen genannten Einflussfaktoren des Herstellungsprozesses Folgendes maßgeblich auf die Reaktivität aus:

- eingebrachte Energie (wobei sich die Erhöhung der Brenntemperatur als weitaus größerer Energieeintrag äußert als eine längere Brenndauer),
- Diffusionsfähigkeit innerhalb des Korns (Korngröße) und innerhalb des Schüttgutes sowie
- der Wasserdampfpartialdruck

Tabelle 23 zeigt am Beispiel eines labormäßig bei 110 °C erbrannten Niederbranntgipsbinders die Entwicklung des Halbhydratanteiles mit zunehmender Brenndauer innerhalb des Phasengemisches. Die Abbildung 65 macht deren Auswirkung auf den Hydratationsprozess deutlich. Mit zunehmender Dauer des Brennvorganges nimmt der Halbhydratgehalt unter Aufzehrung des Dihydrates zu. Damit steigt der Anteil an reaktivem Material. Die Hydratationswärme $Q(t)_{\max}$ des Phasengemisches Halbhydrat-Dihydrat steigt an. Außerdem kommt es entsprechend der Zunahme des Stoffumsatzes (= Zunahme der Reaktionsintensität) zu einer Vergrößerung des Wärmeeffektes. Die Reaktivität des Bindemittels nimmt zu.

Wird der Wärmeeffekt dahingegen auf den Halbhydratanteil bezogen, wird deutlich, dass die spezifische Reaktionsintensität mit zunehmendem Halbhydratanteil abnimmt. Sie sinkt in Abb. 65 von 5,0 J/(10⁻² g_{HH}h) bei einem Halbhydratanteil von 12 % (Tab. 22) auf 2,7 J/(10⁻² g_{HH}h) bei

(78 + 1,066·18) % Halbhydrat (1,066 ist der stöchiometrische Faktor zwischen A III und Halbhydrat). Hierin spiegelt sich vor allem die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit wider. Die hohen Anteile an Restdihydrat der Proben REA110-4 und 110-10 beschleunigen den Umsatz der geringen Halbhydratmenge erheblich. Dies ist auch anhand der jeweiligen Gesamthydratationsdauer t_{\max} abzulesen. Sie nimmt mit abnehmendem Dihydratgehalt zu.



Tab. 23: Phasenzusammensetzung (Dihydrat/ Halbhydrat/ Anhydrit III/ Anhydrit II) betahalbhydratreicher Niederbranntgipsbinder

| | DH/ HH/ AIII/AII [%] |
|-----------|----------------------|
| REA110- 4 | 88/ 12/ 0/ 0 |
| REA110-10 | 62/ 38/ 0/ 0 |
| REA110-24 | 11/ 89/ 0/ 0 |
| REA110-48 | 0/ 78/ 18/ 4 |

Abb. 65: Verlauf der Hydratationswärmeentwicklung von labormäßig aus BK-REA-Gips bei 110 °C hergestellten betahalbhydrathaltigen Niederbranntgipsbindern in Abhängigkeit der Brenndauer (4, 10, 24 und 48 h) mit Angabe der spezifischen Reaktionsintensität von Halbhydrat (HH) [J/(10⁻² g_{HH})], der Wärmemenge $Q(t)_{\max}$ [J/g] und Hydratationsdauer t_{\max} [h]

Einen weiteren Aspekt der zunächst sinkenden Reaktivität von gerade entstehendem Halbhydrat liefert das abnehmende Reaktionspotenzial mit zunehmender Brenndauer. Dies ist anhand der sinkenden Phasenwärme Q_{HH} in Tab. 24 erkennbar. Die Halbhydratkristalle sind bei dieser Temperatur noch im Wachstum begriffen. Mit steigendem Halbhydratgehalt nimmt ihre Kristallitgröße zu. Der Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Hydratationswärme der Halhydratrate wird erstmalig von LEHMANN U. METHA aufgezeigt und findet hiermit Bestätigung.

Die steigende Kristallitgröße ist im Sinne einer Verbesserung der Keimstabilität (lt. Kelvin) sowie der Kristallinität zu sehen. Erst bei ausreichender Brenndauer bzw. -temperatur entstehen besser ausgebildete, stabilere Halbhydratkristalle, wodurch die innere Energie abnimmt. Sie sinkt außerdem mit Abnahme der interkristallinen Grenzfläche. Abb. 66 zeigt das Wachstum der Kristallite mit zunehmendem Phasengehalt schematisch. Der rechts dargestellte Zustand nahezu ideal kristallisierter, großer Kristalle wird im trockenen Brennprozess jedoch nie erreicht. Er ist als Endglied einer Entwicklung zu sehen, welche der Alphaform von Halbhydrat nahe kommt.

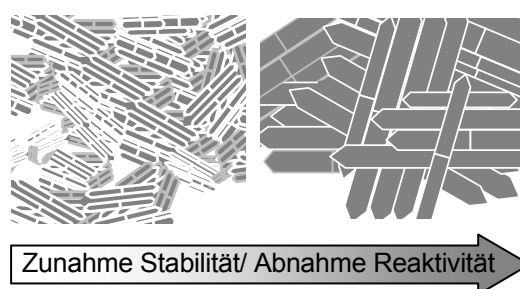


Abb. 66: Schema Wachstum Halbhydratkristallite (Zunahme Keimradius, Abnahme Grenzflächen) während der Entstehung

Der relativ geringe Unterschied der Phasenwärmen von Halbhydrat in Tab. 24 (Variationskoeff. $V = 0,04$, STABW = 5 J/g) ist unter Beachtung der Messgenauigkeit ($V = 0,02$ s. Tab. 25 und Abb. 67 bzw. 0,01 s. Tab. 11) durchaus relevant und im Zusammenhang mit verschiedenen gegenläufigen Effekten zu sehen. Diese nehmen mit steigender Brennbeanspruchung zu. So

fließt u.a. die Benetzungswärme in den Halbhydratrefflex ein. Sie nimmt aufgrund der drastisch ansteigenden Oberfläche (Tab. 24) zu. Der steigende Kornzerfall führt zu einer weiteren Wärmefreisetzung. Trotz der Überlagerung dieser Wärmeeffekte ist die abnehmende Hydratationsenthalpie von Halbhydrat infolge der verbesserten Kristallinität noch erkennbar und bildet somit einen maßgebenden Einfluss auf die Halbhydratreaktivität [NOWAK 2007]. Die Erhöhung des micro strains ist in diesem Zusammenhang nicht signifikant (s.a. Anlage D Tab. D-1).

Tab. 24: Zusammenhang zwischen Kristallitgröße KG und Hydratationswärme der Halbhydrate Q_{HH} innerhalb halbhydratreicher Niederbranntgipsbinder, die unterschiedlich lang bei 110 °C aus REA-Gips labormäßig gebrannt werden

| Probe | T [°C] | t [h] | Q_{HH} [J/g] | HH-Gehalt [%] | KG HH [nm] | MS** [%] | BET-OF [m ² /g] |
|-----------|--------|-------|----------------|---------------|------------|----------|----------------------------|
| REA110_4 | 110 | 4 | 132 | 12 | 136 | 0,11 | 1,1 |
| REA110_10 | 110 | 10 | 129 | 38 | 187 | 0,20 | 2,8 |
| REA110_24 | 110 | 24 | 128 | 89 | 171 | 0,21 | 7,3 |
| REA110_48 | 110 | 48 | 120* | 78 | 214 | 0,22 | 8,7 |

*Probe enthält 18 % A III, Q_{HH} bei ungünstigster Annahme von $Q_{AIII} = Q_{HH}$ und $A_{II} = 0$

** MS – micro strain (Gitterverzerrungs-Wert der Rietveld-Berechnung mit Autoquan)

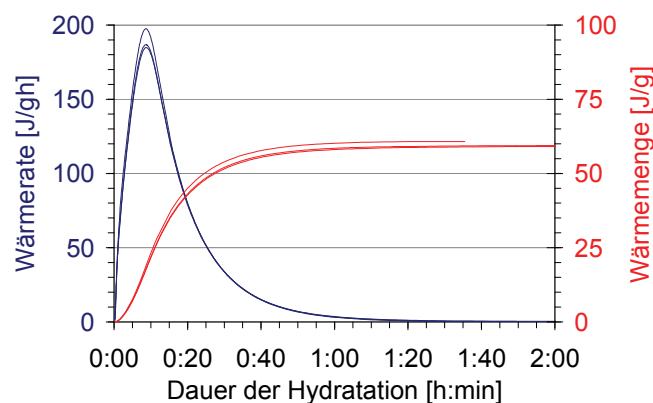


Abb. 67: Reproduzierbarkeit der durchgeführten kalorimetrischen Messungen am Bsp. einer Dreifachmessung des halbhydratreichen Binders BK110_5 (5h/110°C)

Tab. 25: Standardabweichung und Variationskoeffizient einer kalorimetrischen 3fach-Messung des HH-reichen Binders BK110_5

| | $(dQ/dt)_{max}$ [J/gh] | $Q(t_{max})$ [J/g] |
|------------------|------------------------|--------------------|
| 1. | 197,28 | 60,78 |
| 2. | 186,51 | 59,07 |
| 3. | 184,63 | 59,10 |
| Mittelw. | 189,47 | 59,65 |
| STABW | 6,8 | 1,0 |
| Variationsk. [-] | 0,04 | 0,02 |

Untersuchungen zum Einfluss von Dihydrat auf die Wärmefreisetzung von Halbhydrat

Eine wichtige Fragestellung bei der Beurteilung der ermittelten kalorimetrischen Parameter besteht hinsichtlich des Einflusses von Dihydrat. Wirkt sich Dihydrat ausschließlich beschleunigend (bzgl. Reaktionskinetik) oder auch energetisch (bzgl. Reaktionspotenzial) aus? Die Energie, die für die Keimbildung benötigt wird, sinkt bei Zunahme der Keimanzahl (des Dihydratgehaltes) und wird dem Stoffsystem nicht mehr entzogen. Außerdem nimmt der kritische Radius des bei der Hydratation gebildeten Dihydrates mit zunehmender Übersättigung ab. Demzufolge verringert sich der Energiebedarf auch aufgrund der höheren Bildungswahrscheinlichkeit von Kristallisationskeimen mit zunehmender Dihydratkonzentration [ISRAEL]. Demnach wäre eine höhere Reaktivität sowohl im Sinne der Reaktionsgeschwindigkeit als auch des Reaktionspotenzials der dihydratreicheren Proben zu erwarten.

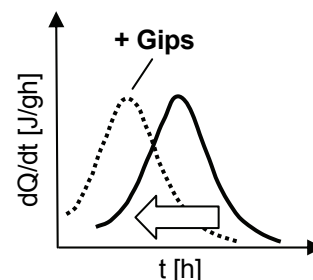


Abb. 68: Wirkungsweise von Dihydrat-Impfkristallen auf die Hydratation, aus MÜLLER (2007)

Alle betrachteten Niederbranntgipsbinder in Tabelle 24 enthalten große Mengen an Restdihydrat. Es ist durch unvollständige Dehydratation im Kern der Partikel verblieben. Die Untersuchungen der Auswirkung von Dihydrat auf die gemessene Hydratationswärmemenge untermauern die Ergebnisse von MÜLLER 2007 (Abb. 68). Demnach wirkt sich Dihydrat ausschließlich auf die Reaktionsgeschwindigkeit, nicht aber auf die Wärmemenge aus. Dabei äußert sich die Beschleunigung lediglich in der Verschiebung des Maximums der hydratationsbedingten Wärmefreisetzung zu früheren Zeiten hin.

Selbst die Intensität der Hydratation ($\max. dQ/dt$) bleibt bei vergleichbaren Halbhydratanteilen unbeeinflusst. Mit steigender Zugabemenge an feingemahlenem Gips werden gleiche oder geringere Wärmemengen ermittelt [MÜLLER 2007]. Außerdem ist in diesem Zusammenhang zu betonen, dass vornehmlich feingemahlener Gips einen deutlichen Beschleunigungseffekt aufweist, während ungemahlener REA-Gips den Abbindeverlauf von Stuckgips im Vergleich dazu kaum beeinflusst [MÜLLER 2007]. Zum gleichen Ergebnis führen eigene Voruntersuchungen in Bezug auf das aus unvollständiger Dehydratation verbliebene Dihydrat.

Wie Tabelle 26 aufzeigt, ist außerdem festzustellen, dass bei hohen Dihydratmengen ($> 2\%$) jede weitere Erhöhung kaum einen Einfluss auf die Hydratationswärmeentwicklung nimmt. Aufgrund der hohen Dihydratgehalte der gezeigten Proben ist bei allen bezüglich Dihydrat übersättigten Lösungen ausschließlich von heterogener Keimbildung auszugehen. So ist kein Energiegewinn im Vergleich zur primär homogenen Keimbildung einer untersättigten Lösung feststellbar. Aus diesem Grund ist lediglich die Anwesenheit von Dihydrat entscheidend. Demzufolge haben die vorhandenen Dihydratgehalte von 11 bis 88 % keine Auswirkungen auf die betrachteten Zusammenhänge zwischen Kristallitgröße und Hydratationsenthalpie. Gegenteilige Ergebnisse sind vermutlich darauf zurückzuführen, dass lediglich die Gesamtwärmemenge bezogen auf das Phasengemisch bzw. auf die Einwaage (s. Q_{ges} Tab. 26) betrachtet wird. Diese sinkt aufgrund des abnehmenden reaktiven Materials mit steigendem Dihydratanteil.

Tab. 26: Abhängigkeit der Halbhydratreaktivität vom Dihydratgehalt

| | Referenz | Referenz mit Zugabe von REA-Gips [%] | | |
|---|--------------------|--------------------------------------|------------|-------------|
| | | + 1,6 | + 5,0 | + 10,0 |
| DH-Gehalt DH [%] | 4,5 (inkl*) | 6,1 | 9,5 | 14,5 |
| HH-Gehalt HH [%] | 93,2 | 91,7 | 88,2 | 83,2 |
| Hydrationsdauer t_{\max} [h] | 2,6 | 2,3 | 2,1 | 1,9 |
| Gesamtwärme Q_{ges} [J/g] | 120 | 115 | 109 | 103 |
| max. Wärmerate $\max dQ/dt$ [J/gh] | 200 | 214 | 209 | 199 |
| Phasenwärme Q_{HH} [J/gh] | 128 | 125 | 124 | 124 |
| spezif. Rkt.intensität $(dQ/dt)/HH$ [J/(g _{HH} h)] | 2,1 | 2,3 | 2,4 | 2,4 |

* durch unvollständige Dehydratation vorhanden, kein Alterungsdihydrat

**Zugabe von REA-Gips (Ausgangsmaterial)

b) Abnahme der Reaktivität in Abhängigkeit vom Alterungsfortschritt

Mit fortschreitender Alterungsdauer vermindert sich unter dem Einfluss von Luftfeuchtigkeit die Reaktivität von Halbhydrat. Die Hydratationswärmemenge $Q(t_{\max})$ nimmt mit steigender Luftfeuchtigkeit bzw. zunehmender Einwirkdauer auch ohne Bildung von Dihydrat ab. Da der Halbhydratgehalt somit gleich bleibt, sinkt demzufolge auch die Phasenwärme. Zunächst geht

diese Entwicklung außerdem mit einer verlangsamt Hydratationsgeschwindigkeit einher. Die Abbildungen 69 a und c zeigen am Beispiel eines industriellen Stuckgipses und am Halbhydratpeak eines A III-haltigen Laborbrandes, dass auch die Reaktionsintensität mit zunehmender Lagerungsdauer sinkt. Kommt es, wie in Abb. 69 b, bei genügend hoher Luftfeuchtigkeit bzw. ausreichender Lagerungsdauer zu einer alterungsbedingten Bildung von Dihydrat, überlagert die hierdurch hervorgerufene Beschleunigung der Reaktion den verlangsamen Prozess. Die Art der maßgebenden Einflussnahme auf die Reaktionskinetik ist somit vom Alterungsfortschritt abhängig.

Durch den Vergleich von wenig und hochreaktiven Bindern sowie unterschiedlichen Lagerungsbedingungen, die zum Einen eine Dihydratbildung ausschließen und zum Anderen zu einer fortschreitenden Dihydratbildung führen, wird deutlich, dass der Alterungsfortschritt zu einem bestimmten Zeitpunkt sowohl von den äußeren Bedingungen als auch von der Reaktivität des Bindemittels abhängt. Die in Kapitel 3 untersuchten Alterungsprozesse A III-Abbau, Wasserdampfadsorption, Heilungsprozesse und Dihydratbildung spiegeln sich zum jeweiligen Zeitpunkt in der Änderung des Hydratationsverhaltens wieder. So ist festzustellen, dass die alterungsbedingten Veränderungen bei weniger reaktivem Material früher einsetzen, jedoch langsamer fortschreiten. Je nach Reaktivität des Materials unterscheidet sich bei gleichen Bedingungen der Feuchtebeaufschlagung demzufolge der Zeitpunkt des Umschlagens von Verzögerung zu Beschleunigung.

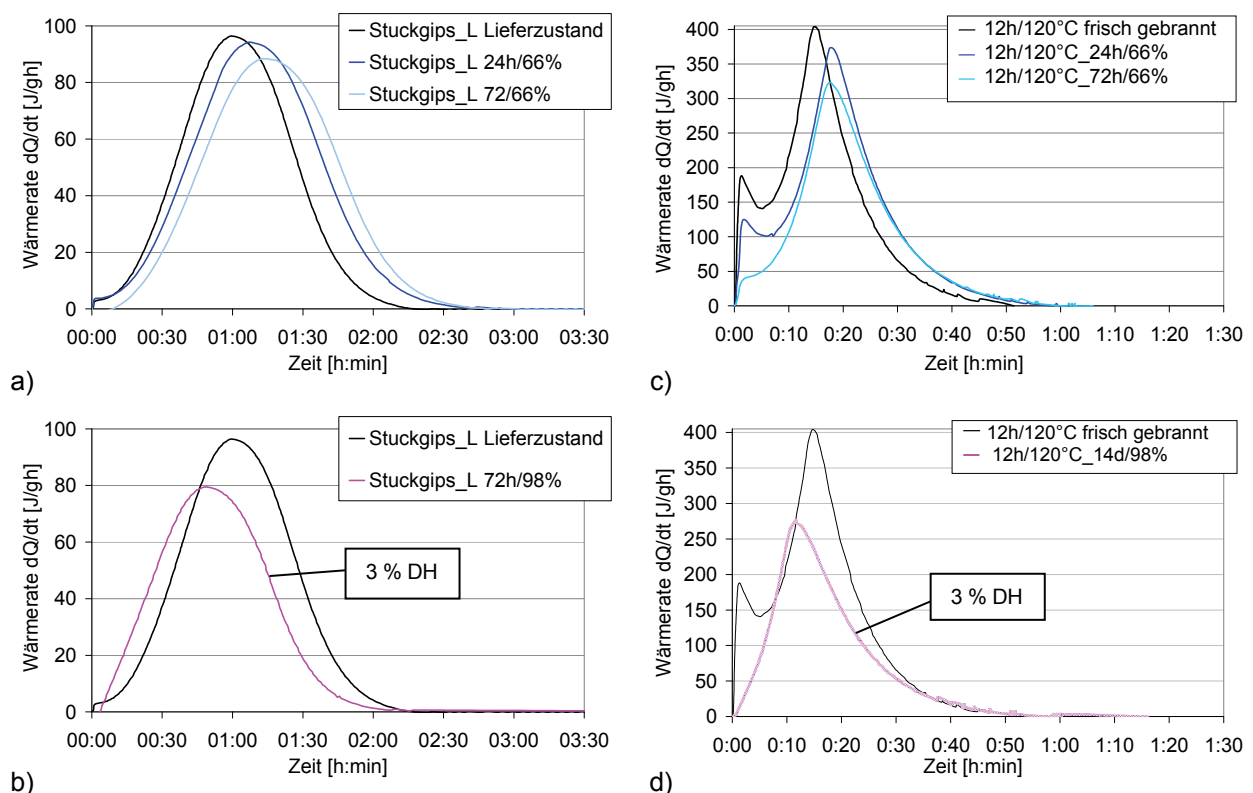


Abb. 69 a-d: Alterungsfortschritt in Abhängigkeit der Reaktivität des ungealterten Ausgangsmaterials bei 66 % (a u. c) ohne und bei 98 % (b u. d) mit Dihydratbildung am Bsp. eines wenig reaktiven ind. Stuckgipses (a u. b) und eines A III-haltigen, betahalbhydrateichen Laborbrandes aus REA-Gips

Alterung ohne Bildung von Alterungsdihydrat – Auswirkung der Halbhydratstabilisierung auf die Reaktivität

Die Abbildung 70 zeigt die zunehmende Verlangsamung der Reaktion von Betahalbhydrat mit steigendem Alterungsfortschritt, solange sich kein Dihydrat gebildet hat. Ausgangspunkt (①) bildet ein labormäßig aus REA-Gips hergestelltes Betahalbhydrat-Bindemittel, das 72 h bei 66 % rel. LF gelagert wird und dadurch A III-frei ist. Die abnehmende Reaktivität ist sowohl anhand der sinkenden Hydratationswärmemenge $Q(t_{\max})$ (von 96 auf 88 J/g) als auch an der Verlängerung der Hydrationsdauer t_{\max} (von 0,9 auf 1,6 h) erkennbar. Als Ursache ist auf die Ausheilung durch die künstliche Alterung zu schließen. Für die Auswirkung der einzelnen Heilungsprozesse auf die Verringerung der Hydratationswärme ergeben sich folgende Zusammenhänge:

- Abbau der spezifischen Oberfläche und der Oberflächenenergien → verringerte Benetzungswärme
- Stabilisierung der Partikel → verringerte Kornzerfallswärme
- Wachstum der Halbhydratkristallite (Tab. 27) → Verminderung der inneren Energie der Halbhydratphase (bei Annahme von $Q_{\text{All}} = 124 \text{ J/g}$ sinkt die Phasenwärme (in Abb. 70) von Halbhydrat Q_{HH} von 96 auf 88 J/g).

Außerdem ist bereits an dieser Stelle anzunehmen, dass die Stabilisierung von Partikel und reaktiver Phase zu einer verringerten Lösungsgeschwindigkeit führt und den maßgebenden Grund für die Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit darstellt.

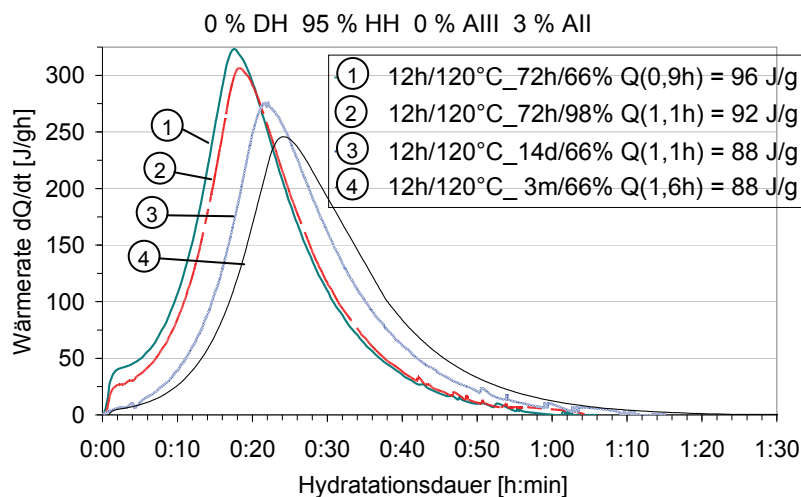


Abb. 70: Abnahme der Reaktivität eines Laborbrandes aus REA-Gips bei gleichem Phasenbestand mit zunehmender Dauer der Alterung und Luftfeuchtigkeit

Die Abbildung 70 zeigt auch, dass die Lagerung bei 66 % rel. LF letztendlich zu einem gleichbleibenden Energiezustand des Bindemittels führt. Die Hydratationswärmemenge der drei Monate gelagerten Probe (④) zeigt gegenüber der 14 Tage gelagerten Probe (③) keine weitere Veränderung. Allerdings wird das Reaktionsende merklich später erreicht, wodurch die Reaktionsintensität weiter sinkt. Diese nochmalige Verlangsamung der Reaktion ist ein Hinweis auf fortschreitende Heilungsprozesse. Da sich diese nicht auf die innere Energie der Halbhydratphase auswirken, ist anzunehmen, dass es sich um Heilungseffekte der Partikeloberfläche bzw. Stabilisierung des Partikels handelt. Sie wirken als Lösungshemmung und beeinflussen so ausschließlich die Reaktionsgeschwindigkeit.

Alterung mit Bildung von Alterungsdihydrat – Auswirkung der Beschleunigung

Nach 14-tägiger Lagerung bei einer Luftfeuchtigkeit von 98 % bildet sich immer Alterungsdihydrat. Die dadurch hervorgerufene Beschleunigung lässt auch unter Beachtung der nachweislich geringeren Wirkung von Alterungsdihydrat als Kristallisationszentrum [MÜLLER 2004, NOWAK 2004] eine Verkürzung der Reaktionszeit erwarten.

Die Abbildungen 71 a, b, c zeigen, dass trotz 3 bis 7 % gebildetem Dihydrat im Vergleich zu den frisch gebrannten Proben keine verringerte Hydrationsdauer festzustellen ist. Häufig ist die Reaktionszeit der gealterten Binder sogar größer.

Überdies ist eine Verschiebung des Maximums zu früheren Zeiten lediglich in solchen Fällen sichtbar, in welchen der Halbhhydratreaktion vor der Alterung ausgeprägte Effekte von Benetzung, Kornzerfall und A III-Abbau vorausgehen (Abb. 71 b, c). Diese Effekte werden infolge der Alterung eliminiert, so dass die Halbhhydratreaktion sofort einsetzt und sich der entsprechende Peak nach vorn verlagert.

Kommt es aufgrund niedriger oder besonders schonender Brennbeanspruchung nicht zu vorgelagerten Effekten (Abb. 71 a), zeigt sich nach der Alterung keine weitere Verschiebung des Maximums.

Die keimbildende Wirkung des neu gebildeten Dihydrates kommt demzufolge im Vergleich zu den frisch gebrannten Proben nicht zum Tragen bzw. wird gegenüber der Verlangsamung der Halbhhydratreaktion durch Heilungsprozesse nicht maßgebend. Sehr deutlich wird dieser Fakt anhand der spezifischen Reaktionsintensität der gezeigten Halbhhydratpeaks. Sie sinkt in allen Fällen signifikant infolge der Alterung. Würde die Beschleunigung überwiegen, wäre eine Erhöhung der spezifischen Reaktionsintensität (wie in Abb. 65) zu verzeichnen.

Die Abbildungen 72 a und b machen die zeitliche Entwicklung der Reaktivität während der Alterung bei 98 % rel. LF sichtbar und verdeutlichen so die Überlagerung der gegenläufigen Prozesse. Bis zu 72 h Lagerung kommt es zu einer deutlichen Verringerung der Halbhhydratreaktivität. Sie entspricht weitgehend der Entwicklung bei 66 % rel. LF. Auch hier kommt es teilweise zu einer Verlängerung der Reaktionsdauer (Abb. 72 a), zu einer späteren Ausbildung

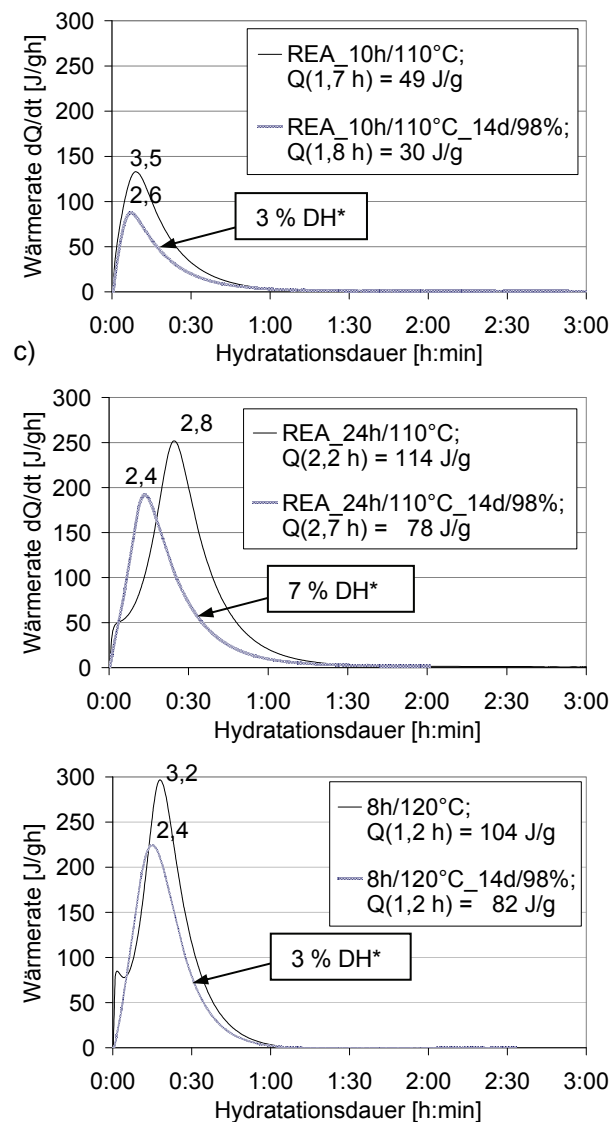


Abb. 71 a, b, c: Äußerung der alterungsbedingten Dihydratbildung (DH*) auf Halbhhydratbindemittel unterschiedlicher Reaktivität

des Maximums und einer deutlichen Senkung der spezifischen Reaktionsintensität. Erst die 14 d gealterten Proben, bei welchen sich Alterungsdihydrat gebildet hat, zeigen im Vergleich zum verlangsamten Reaktionsverlauf ohne Alterungsdihydrat eine Beschleunigung. Diese macht sich hauptsächlich an der Verschiebung des Halbhhydratmaximums zu früheren Zeiten bemerkbar. Dass sich das Reaktionsende nicht in gleichem Maße verschiebt, deutet darauf hin, dass Alterungsdihydrat zwar als Kristallisationszentrum dient, die Geschwindigkeit des Kristallwachstums infolge der Ausheilung von Halbhhydrat jedoch nachhaltig verringert ist. Die spezifische Reaktionsintensität macht dies deutlich. In Abbildung 72 a nimmt sie sukzessive vom frisch gebrannten Binder ausgehend ($4,2 \text{ J}/(10^{-2} \text{ g}_{\text{HHH}})$) nach 1, 3 und 14 d von 3,9 auf $3,0 \text{ J}/(10^{-2} \text{ g}_{\text{HHH}})$ ab. Nur die schonender gebrannte Probe in Abbildung 72 b zeigt anhand der erhöhten spezifischen Reaktionsintensität nach 14tägiger Alterung an, dass die Beschleunigungswirkung von 16 % Alterungsdihydrat nun die Halbhhydratstabilisierung übertrifft.

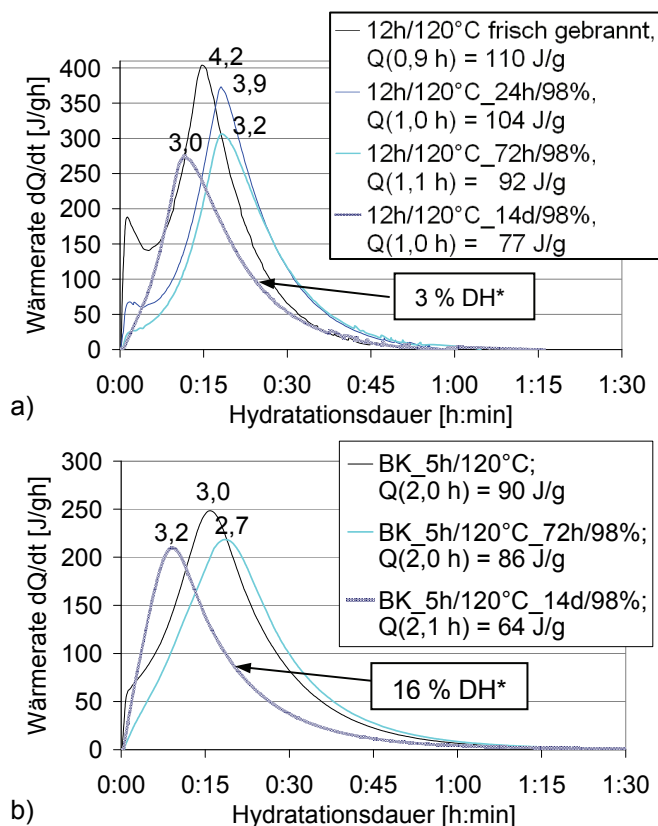


Abb. 72 a, b: Entwicklung der Reaktivität während der Alterung bei 98 % rel. LF von Halbhhydratbindemitteln unterschiedlicher Reaktivität
a) A III-haltiges Bindemittel
b) Bindemittel mit Restdihydratgehalt
DH* – Alterungsdihydrat

Weiter ist erwähnenswert, dass die in Abbildung 72 b gezeigte Probe trotz des aus unvollständiger Dehydratation enthaltenen Restdihydratgehaltes von 18 % die gleiche Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit und durch Alterungsdihydrat ebenso eine Beschleunigung erfährt wie die vollständig entwässerten Halbhhydrate. Daraus ist zu schlussfolgern, dass die keimbildende Wirkung von Restdihydrat, welches sich im Kern des Partikels befindet, vergleichsweise gering und der verlangsamenden Wirkung der Halbhhydratstabilisierung unterlegen ist.

Tabelle 27 zeigt auch hier einen eindeutigen Zusammenhang zwischen Phasenwärme und Kristallitgröße. Infolge Alterung sinkt die Phasenwärme, während die Kristallitgröße zunimmt. Das Maß des durch Alterung verursachten Kristallitwachstums verringert sich jedoch mit steigender Brenndauer der frisch gebrannten Proben. Gleichzeitig verringert sich auch die

Abnahme der Reaktivität. Hierin bestätigt sich, dass das Maß der alterungsbedingten Veränderungen von der Reaktivität des Bindemittels abhängt, von welchem die Veränderungen ausgehen. Dementsprechend langsamer schreitet die alterungsbedingte Veränderung fort, je weniger reaktiv die Halbhhydratphase ist, d.h. je geringer die Phasenwärme bzw. je größer die Kristallite sind.

Tab. 27: Einfluss der zunehmenden Kristallitgröße bei 14tägiger Alterung bei 98 % rel. LF auf die Phasenwärme der Halbhhydrate innerhalb halbhhydratreicher Niederbranntgipsbinder

| Probe | Zustand | Phasenwärme Q_{HH} [J/g] | | Kristallitgröße [nm] | micro strain [%] |
|-----------|------------------|----------------------------|---------|----------------------|------------------|
| REA110- 4 | frisch gebrannt* | 132 | ↓ -48 % | 136 | ↓ +71 % |
| | 14d/98% gealtert | 69 | | 232 | |
| REA110-10 | frisch gebrannt* | 129 | ↓ -29 % | 187 | ↓ +41 % |
| | 14d/98% gealtert | 92 | | 264 | |
| REA110-24 | frisch gebrannt* | 128 | ↓ -20 % | 171 | ↓ - |
| | 14d/98% gealtert | 102 | | - | |
| REA110-48 | frisch gebrannt* | 120* | ↓ -13 % | 214 | ↓ +33 % |
| | 14d/98% gealtert | 105 | | 284 | |

* Werte s. **Tab. 24**

4.3.3 Anhydrit III

Anhydrit III stellt die weitaus reaktivste Phase im CaSO_4 -System dar. Sie reagiert bei Kontakt mit Wasser unter hoher Wärmefreisetzung schlagartig zu Halbhhydrat. Hierbei handelt es sich lediglich um die Besetzung der Hohlkanäle mit Wassermolekülen. Anhydrit III muss sich für diesen Vorgang nicht auflösen.

Besonders herauszustellen ist, dass Wärmemenge und Reaktionskinetik auch für diese CaSO_4 -Phase variiert und somit eine differenzierbare Reaktivität aufweist. Die Ursachen hierfür werden im Folgenden aufgezeigt. So steht die Reaktivität von A III mit den Eigenschaften des Halbhhydrates, aus dem es entstanden ist, in Zusammenhang. Hieraus folgen beispielsweise auch die Unterschiede von Alpha- und Beta-A III [LEHMANN ET AL.1973, KUZEL ET AL., METHA]. Außerdem unterscheidet sich das bei der Hydratation aus A III entstandene Halbhhydrat in seinem Reaktionsverhalten von Betahalbhhydrat. Noch deutlicher zeigt sich der Unterschied von Halbhhydrat, welches bei der Alterung, also mit Wasserdampf, aus A III entsteht. Andererseits führt eine zunehmende Umkristallisation in A II an der A III-Oberfläche zu einer abnehmenden Intensität der Hydratationsreaktion von A III.

a) Reaktivität in Abhängigkeit vom Brennregime

Prinzipieller Verlauf der zweistufigen Hydratation von A III und Einfluss von A III auf die Halbhhydratreaktion

Sobald A III im Gipsbinder vorhanden ist, reagiert zuerst diese Phase mit Wasser sehr schnell zu Halbhhydrat und erzeugt den ersten Peak in der DCA. Erst nach dem Abklingen dieser Reaktion wird die Wärmeentwicklung der Hydratation von Halbhhydrat anhand des zweiten Peaks sichtbar. Der zweite Wärmeeffekt setzt sich aus dem Halbhhydrat, welches zuvor aus A III entstanden ist sowie dem ursprünglich vorhandenen Halbhhydrat des Multiphasengipsbinders zusammen.

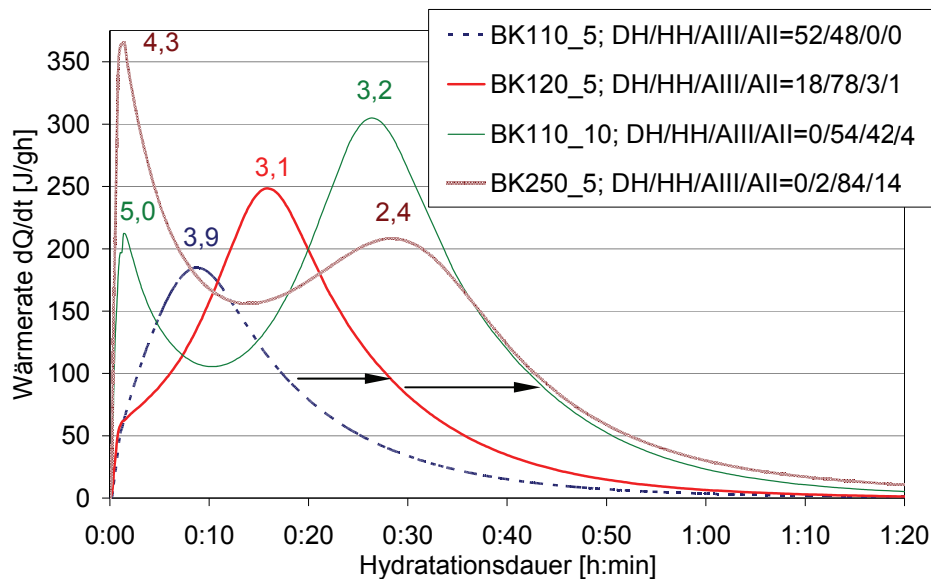


Abb. 73: Hydratationsverlauf der Messreihe 7, Änderung der relativen maximalen Wärmerate des A III- und Halbhydratpeaks infolge unterschiedlicher Phasenzusammensetzung (Dihydrat/Halbhydrat/Anhydrit III/Anhydrit II in %)

→ Zurückdrängen der Halbhydratreaktion durch die Reaktion A III–HH mit zunehmendem A III-Anteil

Abb. 73 zeigt eine Messreihe, die mit steigender Brennbeanspruchung (5h/110 °C → 5h/120 °C → 10h/110 °C → 5h/250 °C), von einem A III-freien Binder ausgehend, einen zunehmenden Gehalt an A III aufweist. Daran ist neben der Vergrößerung des A III-Peaks auch die Veränderung des Halbhydratpeaks erkennbar. Das Halbhydratmaximum wird zu immer späteren Zeiten gedrängt, da A III den stärkeren Reaktionspartner darstellt. Zum Einen handelt es sich um die Phase höherer Energie ($\Delta H \approx 170$ J/g gegenüber ≈ 130 J/g bei Halbhydrat), zum Anderen läuft die Teilreaktion A III → HH, also die Beladung der Hohlkanäle, spontan ab, ohne Energie für eine Aktivierung, Auflösung oder Keimbildung aufbringen zu müssen. Demnach handelt es sich, vergleichbar mit anderen Komplexreaktionen oder Adsorptionsmechanismen, beim ersten Peak um eine Verdrängungsreaktion. Dabei werden die Induktionsmechanismen der Halbhydratreaktion behindert und dadurch verlangsamt. So kommt es zwar lokal zur Überlappung beider Reaktionen, der Hauptstoffumsatz wird jedoch insgesamt verzögert, zumal Anhydrit III als äußere Schicht der gebrannten Partikel dem umgebenden Wasser örtlich zuerst zur Verfügung steht.

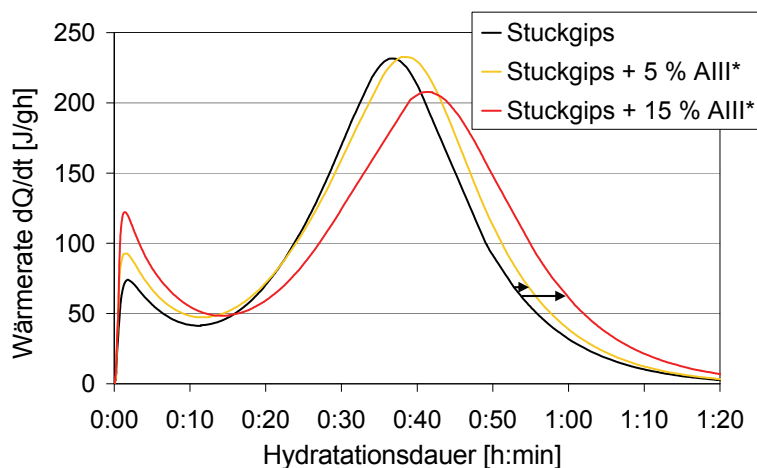


Abb. 74: Verschieben des Halbhydratpeaks bei zunehmendem A III-Anteil infolge Verdrängung der Halbhydratreaktion durch den stärkeren Reaktionspartner A III, Handversuch mit industriellem Stuckgips im Lieferzustand unter Zumischen eines labormäßig erbrannten A III-Binders (AIII*) aus BK_REA-Gips (BK_250_3: DH/HH/AIII/AII = 0/0/95/5 %)

Da die Beladung der A III-Kanäle mit Wasser einer „Schwammwirkung“ gleichkommt, ist ferner eine verzögerte Diffusion des Wassers zur Halbhhydratschicht denkbar. Diese Wirkung stellt jedoch lediglich einen zusätzlichen, möglicherweise vernachlässigbaren Effekt dar. Dies klärt ein Handversuch (Abb. 74), bei welchem einem industriellen Stuckgips Anteile von 5 bzw. 15 % A III-Binder (A III-Binder A III* besteht aus 95 % AIII u. 5 % AII) zugemischt werden. So ist die Wirkung einer das Halbhhydrat umhüllenden A III-Schicht eliminiert. Es zeigt sich, dass auch hier der Halbhhydratpeak mit zunehmendem A III-Gehalt in vergleichbarer Weise zu späteren Zeiten verschoben wird.

Weiterhin ist in Abbildung 73 zu erkennen, dass sich mit steigendem Dehydratationsgrad Höhe und Fläche des Halbhhydratpeaks vergrößern, solange der Halbhhydratanteil dem A III-Anteil überwiegt (BK110_5, BK120_5, BK110_10, da die Wärmefreisetzung mit zunehmendem Gehalt an abbindefähigem Material (HH + A III) steigt.

Die spezifischen Intensitäten der Proben BK120_5 und BK110_10 signalisieren für Betahalbhhydrat typische Werte zwischen 3,9 und 3,2 J/(10⁻² g_{HH}h) (s.a. HH-reiche Proben REA110_24 und REA110_48 der anderen Messreihe in Abb. 65). Das bedeutet im Fall von Probe BK110_10, dass die maximale Umsatzgeschwindigkeit von Betahalbhhydrat erreicht wird, obwohl zu diesem Zeitpunkt ca. 42 % Halbhhydrat aus A III enthalten sind. Dies spricht dafür, dass sich das reaktivere Betahalbhhydrat bevorzugt löst und Halbhhydrat aus A III tendenziell später reagiert. So wird die Verbreiterung des Halbhhydratpeaks verursacht. Erst der A III-Binder BK250_5, dessen Betahalbhhydratgehalt vernachlässigbar ist, weist ein deutlich geringeres Maximum der Wärmerate auf sowie eine geringere spezifische Intensität (2,4 J/(10⁻² g_{HH}h)). Sie erweist sich als typisch für Halbhhydrate aus Anhydrit III. Die Veränderung des Peaks kennzeichnet die gegenüber Betahalbhhydrat verminderte Reaktionsgeschwindigkeit A III-haltiger Binder.

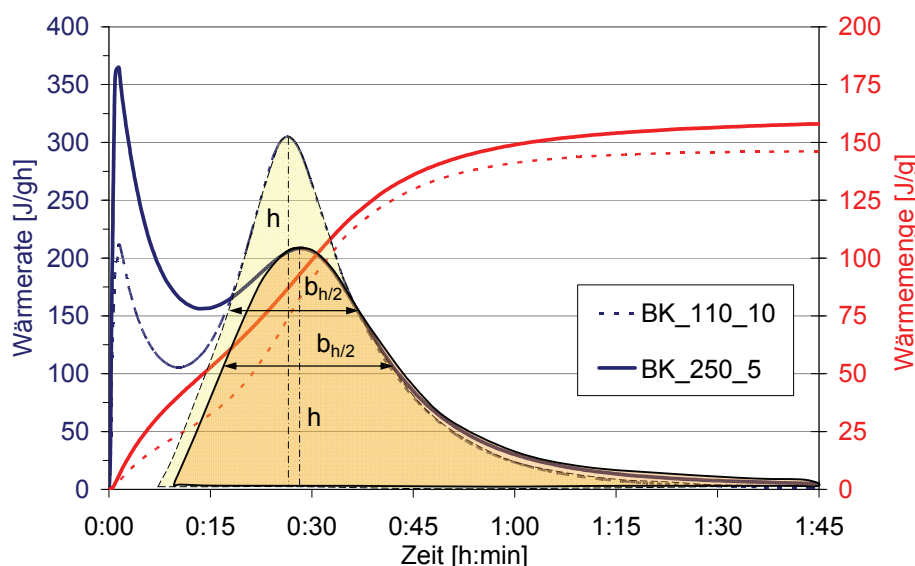


Abb. 75: Darstellung des wahrscheinlichen Verlaufes der Halbhhydratreaktion innerhalb A III-haltiger Gipsbinder mit Angabe der Halbwertsbreite der Peaks

- I Halbhhydrat-Peak aus 54 % Halbhhydrat und 42 % Halbhhydrat aus A III (sowie 4 % AII)
- II Halbhhydrat-Peak aus 2 % Halbhhydrat und 84 % Halbhhydrat aus A III (sowie 14 % AII)

Dies lässt sich außerdem anhand der Halbwertsbreiten wie in Abbildung 75 darstellen. In diesem Beispiel ist die Breite des Halbhydratpeaks vom A III-Binder BK_250_5 ($b_{h/2} = \Delta t = 25$ min), welcher kaum Betahalbhydrat enthält, etwa um 30 % größer als die Halbwertsbreite von BK_110_10 ($b_{h/2} = \Delta t = 19,5$ min), dessen Halbhydratpeak aus 54 % Betahalbhydrat und 42 % Halbhydrat aus A III entsteht.

Folgernd können die Teilreaktionen eines Multiphasenbinders, der sowohl Betahalbhydrat als auch A III enthält, wie in Abb. 76 schematisiert dargestellt werden. Darin wird angenommen, dass, nachdem sich zuerst A III in Halbhydrat umwandelt, dieses Halbhydrat aus A III aufgrund seiner gegenüber Betahalbhydrat verminderten Reaktivität erst nach einer Ruheperiode weiter zu Dihydrat hydratisiert. Lokal kommt es zur Überschneidung der A III-Reaktion und der Hydratation von Betahalbhydrat, nachdem sich dieses entsprechend seiner Löslichkeit gelöst und stabile Dihydratkeime gebildet hat, sofern im Gipsbinder kein Dihydrat vorhanden ist.

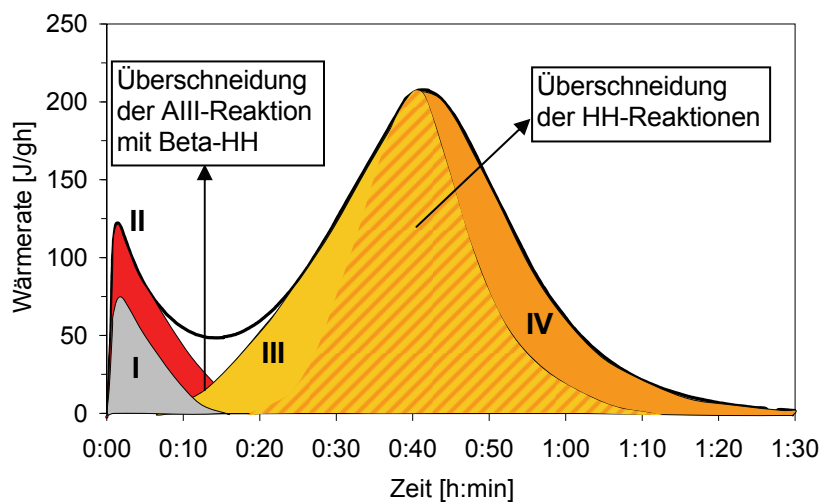


Abb. 76: schematische Darstellung der Überschneidung der exothermen Reaktionen eines Stuckgipsbinders mit 15 % Anhydrit III (s. Abb. 74)

- I Benetzung + Kornzerfall + Lösungswärme Halbhydrat
- II Umwandlung Anhydrit III in Halbhydrat
- III Hydratation Halbhydrat
- IV Hydratation Halbhydrat aus Anhydrit III

Die sich überschneidenden Vorgänge verdeutlichen, dass es kaum möglich ist, anhand der Summenkurve $Q(t)$ die exakte Wärmemenge zu bestimmen, welche allein durch die Halbhydratbildung freigesetzt wird. Außerdem wird anhand des dargestellten exothermen Anteils aus Benetzung und Kornzerfall (I) des Partikels, worin sich spezifische Oberfläche, Oberflächenenergie, Agglomerationserscheinungen und Partikelinstabilität äußern, ersichtlich, dass die anteilig berechneten Phasenwärmen von Anhydrit III (Q_{AIII}) und Halbhydrat (Q_{HH}) hiervon beeinflusst werden. Da die besondere Oberflächencharakteristik eines Anhydrit III-haltigen Gipsbinders jedoch ein wesentliches Merkmal dieser Phase darstellt, ist die Phasenwärme im Vergleich zur Hydratationsenthalpie der Reinphasen als eine um die Partikeleigenschaften erweiterte Stoffkenngröße zu sehen. Bei Anhydrit III-Anteilen von mehr als 40 % kann die Wärmemenge aus Lösung, Kornzerfall und Benetzung aufgrund der sehr viel höheren Wärmefreisetzung von Anhydrit III als vernachlässigbar angesehen und die Phasenwärme zur Abschätzung der Hydratationsenthalpie von Anhydrit III herangezogen werden.

Phasenwärme und Reaktionsgeschwindigkeit von Anhydrit III

Bei der Anhydrit III-Bildung sind in Bezug auf die Reaktivität zwei gegenläufige Effekte zu beobachten. Zunächst äußert sich die fortschreitende Dehydratation halbhydratreicher Binder bei weiterer Brennbeanspruchung anhand einer deutlich sinkenden Kristallitgröße. Sie signalisiert die Aufzehrung des Halbhydrates (Tab. 28). Hierzu ist zu untersuchen, inwiefern ein Zusammenhang zwischen der Phasenwärme von Anhydrit III sowie des aus ihm entstehenden Halbhydrates und der Kristallitgröße besteht. Andererseits wird bei höherer Brennbeanspruchung festgestellt, dass sich eine zunehmende Bildung von Anhydrit II auf die Reaktivität von Anhydrit III auswirkt. Demzufolge ist es hilfreich, zwischen Anhydrit III innerhalb von Halbhydrat-A III-Gemischen und innerhalb von A III-A II-Gemischen zu unterscheiden.

Einfluss der Kristallitgröße auf die Reaktivität von A III in Halbhydrat-A III-Gemischen

Die Kristallitgröße, wie auch der Phasenanteil von Anhydrit III, werden infolge der Probenpräparation für die XRD-Analyse als Teil der Halbhydratphase detektiert. Demzufolge handelt es sich um eine Mittelung des vorhanden Betahalbhydrates und des mit der Feuchtigkeit der Luft aus Anhydrit III entstehenden Halbhydrates.

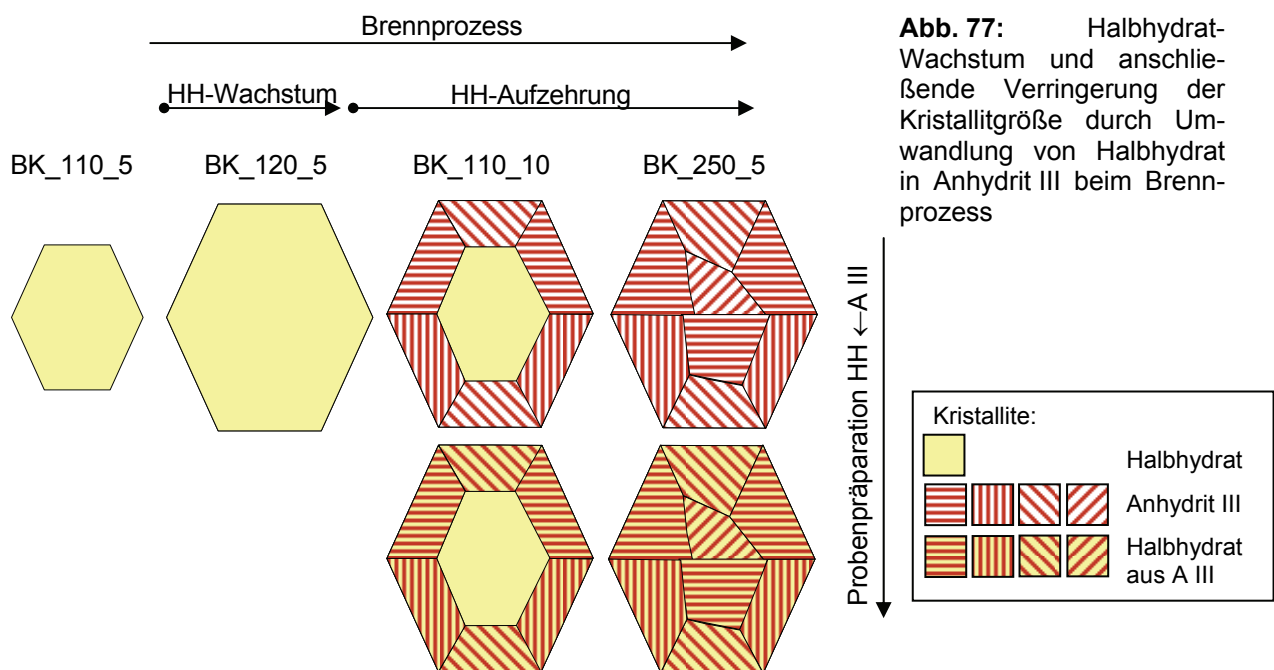


Abb. 77: Halbhydrat-Wachstum und anschließende Verringerung der Kristallitgröße durch Umwandlung von Halbhydrat in Anhydrit III beim Brennprozess

Wie aus der schematischen Darstellung in Abb. 77 hervorgeht, entspricht die Kristallitgröße von Halbhydrat aus A III jedoch weitgehend der Kristallitgröße von Anhydrit III. Die klare Tendenz der Verringerung der Kristallitgröße mit abnehmendem Gehalt an Betahalbhydrat bis zur völligen Entwässerung in A III (Tab. 28), und darüber hinaus mit Bildung von A II, bildet die Basis dieser Modellvorstellung. Zu sehen sind Wachstum und Aufzehrung von Betahalbhydratkristalliten. Infolge der A III-Bildung an der Halbhydratoberfläche nimmt die Kristallitgröße von Halbhydrat mit zunehmendem A III-Anteil ab. Dabei wachsen Teilbereiche von A III bis zur Berührung und bilden gegeneinander Grenzflächen. So werden im röntgenografischen Sinne auch kleinere A III-Kristallite gebildet. Bei der Umwandlung von A III in Halbhydrat während

der Probenpräparation bleiben die so entstandenen Kristallite erhalten. Es handelt sich lediglich um die Beladung der Hohlkanäle mit H₂O-Molekülen ohne markanten Kristallgitterumbau.

Wie in Tabelle 28 zu erkennen ist, kommt es aufgrund der abnehmenden Kristallitgröße erwartungsgemäß zu einer erhöhten Phasenwärme. Für die Umsetzung von Anhydrit III in Dihydrat werden anhand der kalorimetrischen Untersuchungen Wärmemengen zwischen 160 und 198 J/g (Ergebnis aus 10 A III-reichen Multiphasengipsbindern s. Anlage E) ermittelt. In unten stehendem Beispiel steigt sie von 167 auf 170 J/g. Der Vergleich mehrerer Messreihen führt jedoch zu dem Schluss, dass nicht allein die Kristallitgröße für Unterschiede in der Phasenwärme verantwortlich ist, sondern ein komplexes Zusammentreffen aller Herstellungsparameter, wie z.B. Brenntemperatur (schonende oder scharfe Entwässerung), Wasserdampfpartialdruck und Abkühlgeschwindigkeit. Wie hierdurch die genaue Phasenzusammensetzung variiert, variiert auch das Reaktionsvermögen von Anhydrit III. Außerdem kommt es mit zunehmendem Anhydrit II-Anteil zu einer ungenaueren Bestimmung der Phasenwärme von Anhydrit III. Zum Einen liefert A II über einen langen Zeitraum nur eine geringe Wärmeabgabe, so dass die Messgenauigkeit des Verfahrens an seine Grenzen stößt und die genaue Bestimmung des Reaktionsendes und damit der Gesamtwärmemenge $Q(t_{\max})$ problematisch ist, zum Anderen, sind nun innerhalb der Gleichung 4.10 mit drei Variablen zwei Annahmen zu treffen. Die in der Tabelle angegebenen Werte können jedoch als gesichert betrachtet werden, da der geringe A II-Anteil im Kalorimeter ausreichend schnell ($t_{\max} < 24$ h) reagiert.

Tab. 28: Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Hydratationswärme von Halbhhydraten der Messreihe 7 bei Aufzehrung der Kristallite und zunehmendem A III-Gehalt

| Probe | DH/ HH/ AIII/AII [%] | $Q(t_{\max})$ [J/g] | Q_{HH} [J/g] | Q_{AIII}^* [J/g] | KG HH** [nm] | BET [m ² /g] |
|----------|----------------------|---------------------|----------------|--------------------|--------------|-------------------------|
| BK110_5 | 52/48/0/0 | 60 | 125 | - | 128 | 2,0 |
| BK110_10 | 0/54/42/4 | 147 | 133 | 167 | 94 | 8,5 |
| BK250_5 | 0/2/84/14 | 163 | 133 | 170 | 54 | 9,9 |

* Annahme: $Q_{HH}=133$, $Q_{AII}=124$ J/g [Henning]

KG HH** – Kristallitgröße von Halbhhydrat**

**Halbhhydrat = Betahalbhhydrat + Halbhhydrat aus A III

Reaktivität von Anhydrit III in A III-A II-Gemischen

Abbildung 78 zeigt eine Messreihe mit vergleichbarem Anhydrit III-Gehalt trotz steigender Brennbeanspruchung. Während des Brennvorganges entwässern noch Reste an Halbhhydrat und gleichzeitig kristallisiert mehr und mehr Anhydrit II aus Anhydrit III aus. Dadurch ändert sich der A III-Gehalt nicht. Einige Autoren sprechen hierbei von einem Phasengleichgewicht zwischen A III und A II [ECKLER, LEHMANN 1973, LOHRMANN, OETZEL]. In der Abbildung ist erkennbar, dass die spezifische Intensität der Anhydrit III-Reaktion trotz erhöhter innerer Energie (s. Tab. 28) mit zunehmender Kristallisation von A II merklich abnimmt. Sie fällt hier mit steigender Brenndauer von 3,7 auf 2,9 J/(10⁻²g_{AIII}h). Dieses Phänomen setzt sich, wie Abbildung 79 zeigt, bei weiterer Temperaturbeanspruchung fort.

Anhand der sinkenden Kristallitgrößen der Proben in Abb. 78 (250 °C/ 6 h → 10 h → 24 h: 100 → 95 → 85 nm) ist die Aufzehrung von Anhydrit III zugunsten der A II-Bildung erkennbar. Hieraus lässt sich eine weitere Erhöhung der Phasenwärme ableiten. Die merkliche Veränderung der Reaktivität findet jedoch insbesondere im Hinblick auf die Reaktionsgeschwindigkeit statt.

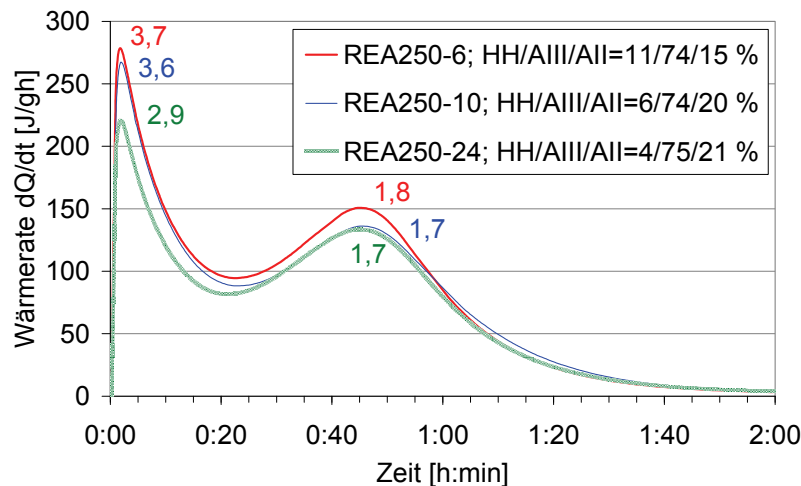


Abb. 78: DCA-Kurven A III-reicher Gipsbinder, Laborbrand bei 250 °C mit zunehmender Brenndauer von 6, 10 und 24 h: sinkende Reaktivität von Anhydrit III durch lösungshemmende Wirkung von A II anhand abnehmender Reaktionsgeschwindigkeiten

Bei nochmaliger Erhöhung der Brenntemperatur, welche zur massiven A II-Bildung führt, wird ein Anhydrit III erhalten, welcher vergleichsweise träge reagiert. Abbildung 79 a zeigt die Wärmeentwicklungsrate von Proben, die bei 400 °C unterschiedlich lang gebrannt werden. Der A III-Peak ist sehr stark verbreitert. Die Intensität beträgt 3,0 bis 3,6 J/(10⁻²g_{AIII}h) gegenüber einer gewöhnlichen A III-Intensität von etwa 3 bis 5 J/(10⁻²g_{AIII}h) (s. a. Abb. 73). Abb. 79 b zeigt den direkten Vergleich von Proben mit ähnlichem A III-Gehalt. Hierbei ist BK110_10 als Halbhydrat-A III- und REA400_2 als A III-A II-Gemisch zu sehen. Bei der 400 °C-Probe ist die Wärmeentwicklung von Halbhydrat aus Anhydrit III nicht erkennbar.

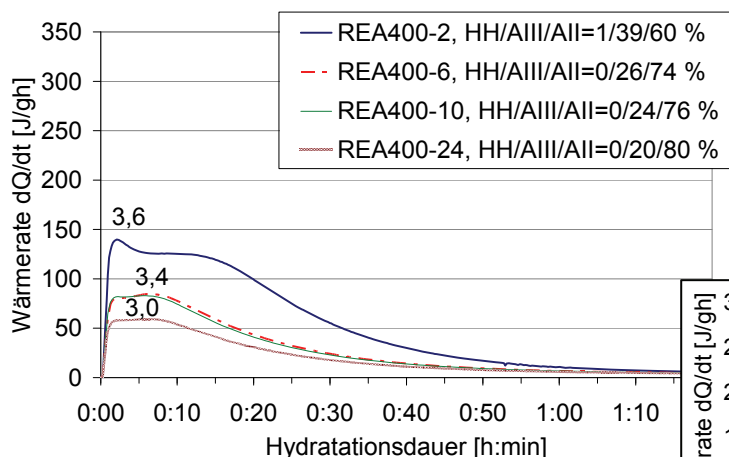
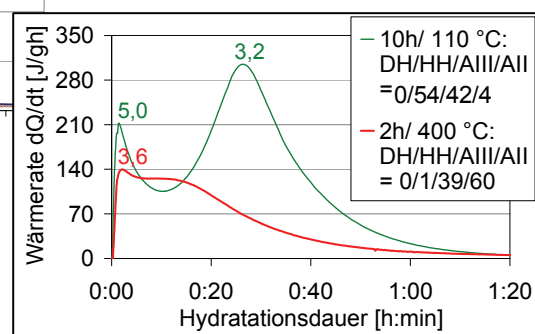


Abb. 79 a: DCA-Kurven A III-haltiger Anhydrit II-Binder, Abnahme der Reaktivität mit zunehmender Brenndauer

Abb. 79 b: Vergleich DCA-Kurven ähnlicher A III-Gehalte im Gemisch HH-A III (BK110_10) und A III-A II (REA400_2)



Der Zusammenhang zwischen der zunehmenden Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit von A III und der Bildung von A II ist in der sukzessiven Ausbildung einer diffusionshemmenden Schicht auf der A III-Oberfläche zu sehen. Sie wird aufgrund der vorerst kleinen Kristallite von A II als feinlamellar bezeichnet. Es ist davon auszugehen, dass diese Barriere der weniger löslichen Phase A III mehr und mehr umschließt und die Dicke der Schicht mit Zunahme des A II-Gehaltes anwächst. Außerdem trägt die Stabilisierung von A II, welche sich anhand des steigenden Anteils der unlöslichen Reaktionsstufe äußert, zur weiteren Diffusionshemmung bei. Abb. 80 verdeutlicht diese Überlegung schematisch anhand eines Partikelschalenmodells.

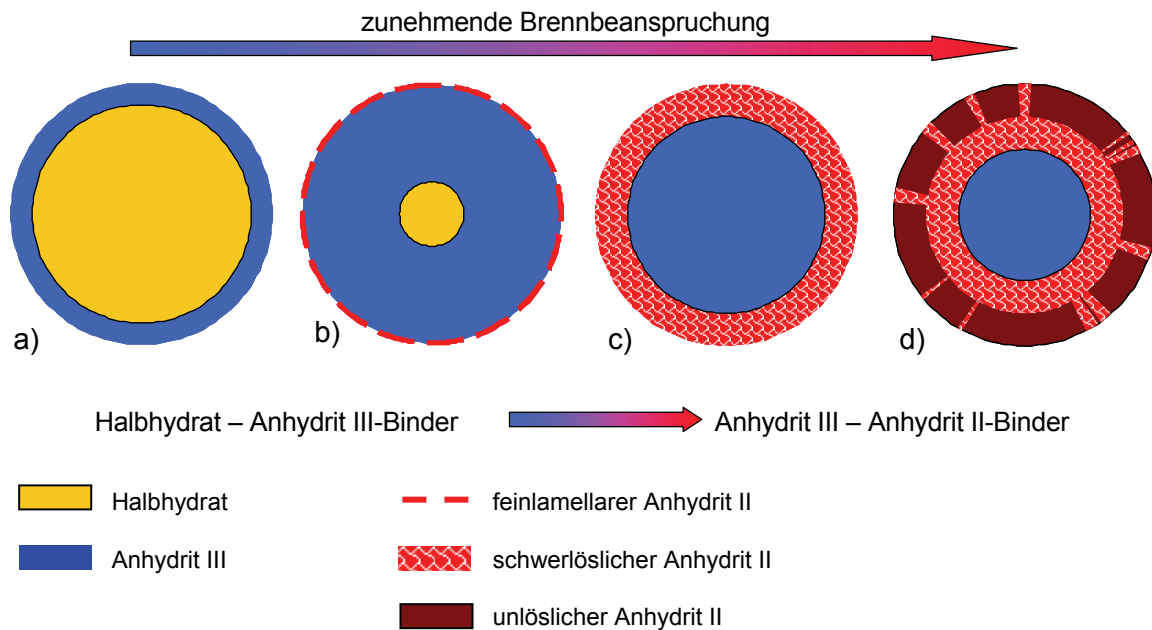


Abb. 80: schematische Darstellung eines Schalenmodells Anhydrit III-haltiger Calciumsulfatpartikel mit fortschreitender Kristallisation von Anhydrit II auf der Anhydrit III-Oberfläche infolge zunehmender Brennbeanspruchung

b) Vergleich der Reaktivität von Halbhydrat aus A III mit gealtertem Halbhydrat

Auf das vorangegangene Kapitel über das Reaktionsverhalten von Halbhydrat Bezug nehmend, wird die Reaktivität von Halbhydrat, welches bei der Alterung durch Wasserdampfaufnahme aus Anhydrit III ($\text{HH}_{\text{AIII(g)}}$) entsteht, mit gealtertem Halbhydrat (HH_{alt}) verglichen. Nach vollständiger Umwandlung von Anhydrit III liefern beide Halbhydrate ($\text{HH}_{\text{AIII(g)}}$ und HH_{alt}) nach einer Alterung Anteile der Hydratationswärmeentwicklung innerhalb eines exothermen Reflexes. Abbildung 81 zeigt hierfür ein Beispiel (BK110_10). Die Reaktivität ist umso geringer, je höher der Anteil an $\text{HH}_{\text{AIII(g)}}$ ist. Dies macht sich am deutlichsten in der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkbar. Besteht die langsamere Probe, wie in Abbildung 81, ausschließlich aus $\text{HH}_{\text{AIII(g)}}$, kommt es zur größtmöglichen Differenz zu $\text{HH}_{\text{AIII(g)}}$ - HH_{alt} -Gemischen. Das Maximum der Wärmerate wird merklich später erreicht und die spezifische Reaktionsintensität ist gering. Überdies bleibt der Unterschied zwischen den beiden Halbhydraten oft unabhängig von der Anwesenheit von Alterungs- und Restdihydrat oder Anhydrit II sichtbar. Infolge der Beschleunigung oder Verzögerung wird lediglich das Ausmaß der Differenz beeinflusst. Die Ursache für diese Art der Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit ist demzufolge meist maßgebend.

Die Abbildungen 81 und 82 zeigen den direkten Vergleich beider Halbhydrate vor und nach einer alterungsbedingten Dihydratbildung. Die Beschleunigungswirkung durch Alterungsdihydrat ist bei Halbhydrat, welches ausschließlich aus A III entsteht, mit einer geringeren Menge Alterungsdihydrat wesentlich stärker als beim Gemisch beider Halbhydrate. Das Maximum verlagert sich zu einer wesentlich früheren Zeit, die mit der des gealterten Halbhydrates vergleichbar ist.

Im Gegensatz zum reinen gealterten Betahalbhydrat (s. Abschnitt 4.2.2 b) verkürzt sich auch die Reaktionsdauer. Außerdem tritt mit zunehmendem Alterungsfortschritt eine Intensivierung der Reaktion ein (Abb. 82). Laut den bisherigen Erkenntnissen der Dihydratwirkung ist dies

nicht auf den keimbildenden Effekt zurückzuführen. Vielmehr ist zu schlussfolgern, dass unabhängig von der Keimbildung, mit zunehmender Alterung ein hemmender Mechanismus aufgehoben wird. Es ist denkbar, dass Alterungsdihydrat die diffusionshemmende Wirkung von A II mindert. Dies würde die erhöhte Umsatzgeschwindigkeit von Halbhdydrat aus A III erklären, die auch ein früheres Erreichen des Reaktionsendes nach sich zieht.

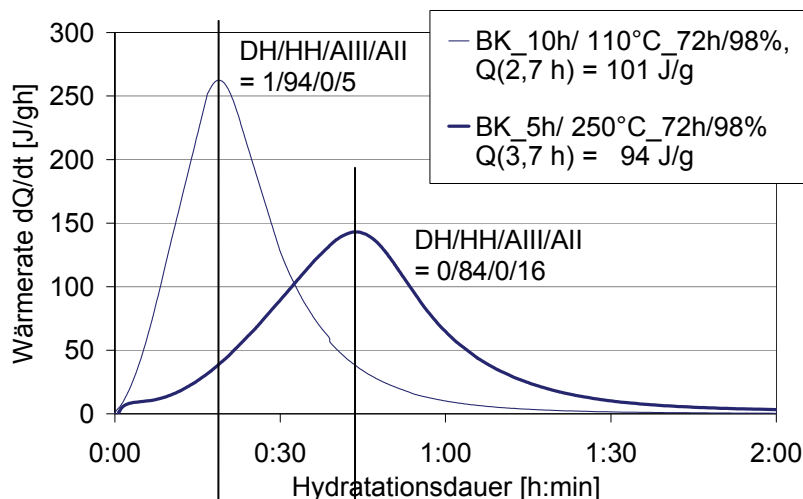


Abb. 81: Unterschied in Reaktivität von Halbhdydrat, welches ausschließlich aus Anhydrit III (fett) resultiert und welches zu 54 % gealtertes Halbhdydrat enthält, nach 3tägiger Alterung bei 98 % rel. LF ohne Dihydratbildung

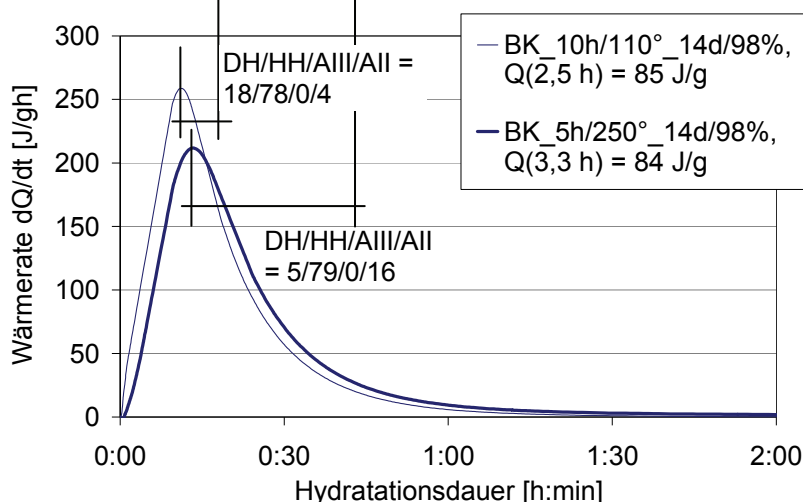


Abb. 82: Unterschied in Reaktivität von Halbhdydrat aus A III (fett) und gealtertem Halbhdydrat nach einer 14tägigen Alterung bei 98 % rel. LF mit Dihydratbildung

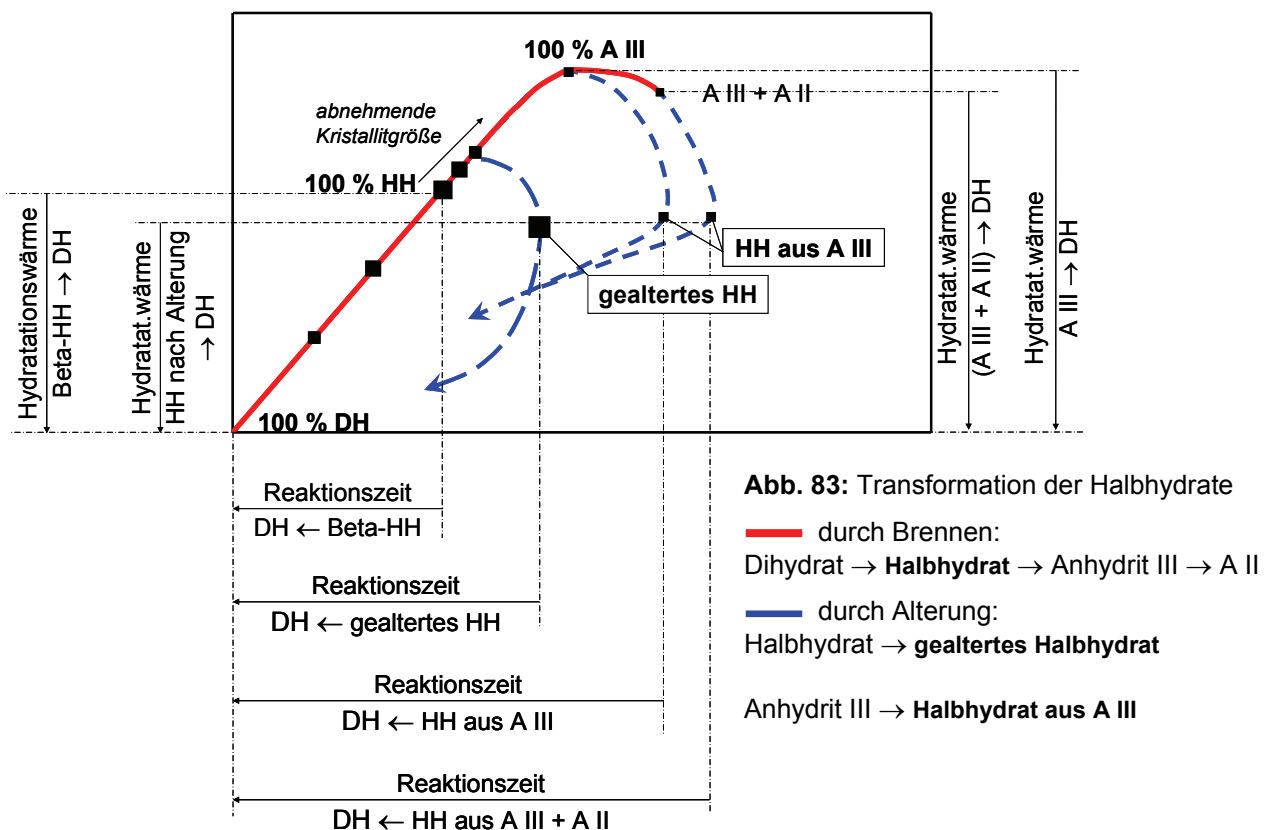
Tab. 29: Phasenzusammensetzung vor der Alterung

| Probe vor Alterung | DH/HH/AIII/AII [%] |
|--------------------|--------------------|
| BK_110_10 | 0/54/42/4 |
| BK_250_5 | 0/2/84/14 |

Im Verlauf der Alterung nähern sich die beide Halbhdydrate mehr und mehr einander an. Halbhdydrat aus A III wandelt sich infolge der Alterung allmählich in ein Halbhdydrat um, welches dem ausgeheilten Betahalbhdydrat nahe kommt. Nach dem A III-Abbau schreiten die Heilungsprozesse des Anhydrit III-Bindemittels schnell voran. Außerdem trägt der sich verlangsamen Alterungsfortschritt des von vornherein stabileren Halbhdydrates ohne A III zur schnellen Annäherung beider Halbhdydrate bei.

Es stellt sich nun die Frage, wie aus der vormals instabilsten Phase mit der höchsten Reaktionswärme und -geschwindigkeit ein relativ träges Halbhdydrat entsteht. Anhand der Kristallitgröße ist dies nicht zu erklären. Sie ist bei Halbhdydrat aus A III entstehungsbedingt deutlich kleiner als gebranntes oder gealtertes Halbhdydrat. Dennoch zeigt Halbhdydrat aus A III das Verhalten einer Phase mit erhöhter Stabilität. Die Ursache ist im Unterschied der Phasentransformation zu suchen.

Während durch die Beladung der Hohlkanäle von A III eine erhöhte Stabilität von kleinen Kristalliten erzeugt wird, führt das schlagartige Entweichen von nahezu 15 % Kristallwasser sowie eine kurze Kristallisationszeit von Betahalbhydrat zu weniger stabilen, obgleich größeren Kristalliten. Abb. 83 verdeutlicht die unterschiedlichen Phasentransformationen von Dihydrat und A III in Halbhydrat anhand einer schematischen Darstellung. Sie zeigt qualitativ die unterschiedlichen Reaktionszeiten in Abhängigkeit der Entstehung. Ferner wird deutlich, dass gealtertes Halbhydrat und Halbhydrat aus A III trotz unterschiedlicher Kristallitgröße ähnliche Wärmemengen freisetzen. Weiterhin wird dargestellt, dass der anfängliche Alterungsfortschritt von Halbhydrat aus Dihydrat rasant zu einer geringeren Reaktivität führt. Sie ist durch eine geringere Wärme und Reaktionsgeschwindigkeit gekennzeichnet.



Bei ausreichender Bildung von Dihydrat infolge Alterung wird die Beschleunigung wirksam, welche zu verkürzten Reaktionszeiten führt. Der weitere Alterungsfortschritt verläuft merklich langsamer und wird vom Alterungsfortschritt von Halbhydrat aus A III bald eingeholt.

Neben den infolge der unterschiedlichen Phasentransformation verursachten kinetischen Unterschieden der Halbhydrate führt die Bildung von Anhydrit II auf der Oberfläche von A III zusätzlich zu einer Verlangsamung der Reaktion von Halbhydrat aus Anhydrit III. Dieser Beitrag zu einer verlängerten Reaktionszeit ist ebenfalls in Abb. 83 dargestellt.

Die Rolle von Anhydrit II für die Reaktivität von Anhydrit III wird anhand des aus A III gebildeten Halbhydrates innerhalb vormaliger A III-A II-Gemische klar ersichtlich. Die Reaktivität von A III der ungealterten Probe ist bereits deutlich vermindert. Darüber hinaus zeigt Halbhydrat, das bei der Alterung entsteht, trotz Dihydratbildung nur noch ein stark vermindertes Reaktionspotenzial. Abb. 84 zeigt diese nochmalige Abnahme infolge der Alterung anhand der deut-

lich herabgesetzten zeitlichen Wärmefreisetzung dQ/dt . Die spezifische Reaktionsintensität dieses A II-umhüllten Halbhydrates aus Anhydrit III beträgt nur $1,0 \text{ J}/(10^{-2} \text{ g}_{\text{HH}}\text{h})$. In Abb. 85 weist ein gealterter Gipsbinder mit ähnlichem Halbhydratgehalt (gealtertes Halbhydrat ohne Halbhydrat aus A III) im Vergleich dazu eine spezifische Intensität von $2,5 \text{ J}/(10^{-2} \text{ g}_{\text{HH}}\text{h})$ auf.

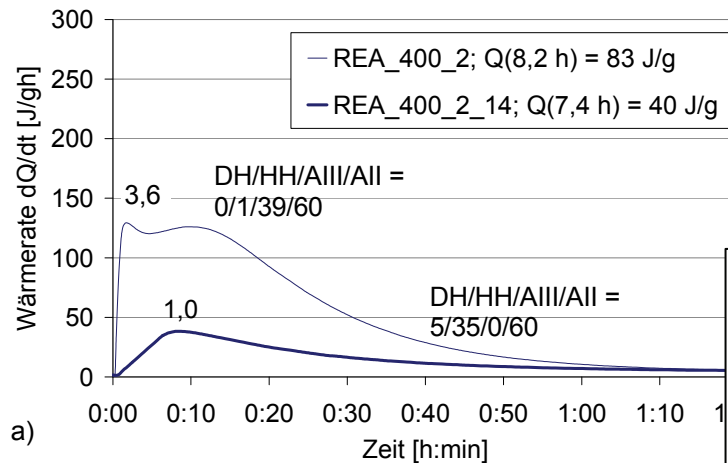


Abb. 85: Vergleich gealtertes HH und HH aus A III

Abb. 84: Abnahme der Reaktivität eines A III-haltigen A II-reichen Gipsbinders infolge 14tägiger Alterung bei 98 % rel. LF; Laborbrand aus REA-Gips 2 h bei 400°C

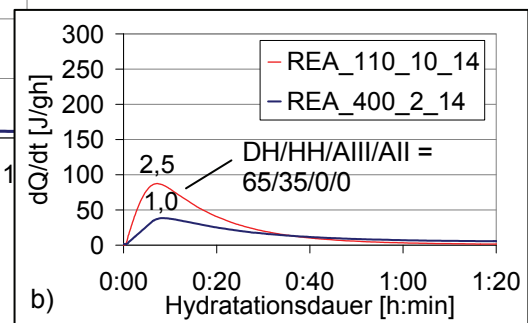


Abbildung 86 veranschaulicht die diffusionshemmende A II-Schicht anhand des Kristallitmodells schematisch. Hier bildet sie sich an den Phasengrenzflächen um die A III-Kristallite aus. Dabei symbolisieren die äußeren, hier würfelig dargestellten A II-Kristallite die gut ausgebildete unlösliche Reaktionsstufe von Anhydrit II. Sie gehen nach innen in die schwerlösliche, zunehmend reaktivere Form über.

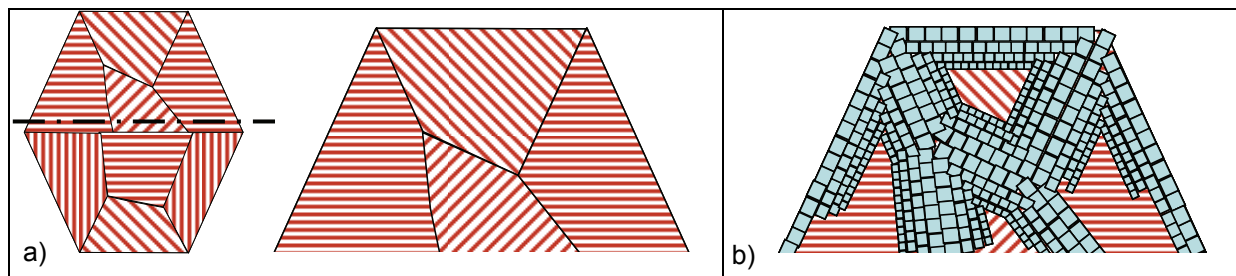


Abb. 86: Umhüllung von A III bzw. Halbhydrat aus A III (a) mit diffusionshemmender A II-Schicht (b)

AIII-Kristallite
 A II-Kristallite (A IIu \rightarrow A IIs)

4.3.4 Anhydrit II

Anhydrit II ist im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich im Hinblick auf seine Rolle innerhalb von Multiphasengipsbindern näher zu beleuchten. Dies betrifft insbesondere Phasenanteile von Anhydrit II bis ca. 25 %. Sie reagieren innerhalb von 72 h vollständig mit Wasser und sind somit der schwerlöslichen Reaktionsstufe (A IIs) zuzuordnen. A IIs ist fast immer nachweisbar sobald sich Anhydrit III gebildet hat. Das Reaktionsverhalten von Anhydrit III wird hierdurch nachhaltig beeinflusst. Außerdem verursacht Anhydrit II während der Hydratation von Multiphasengipsbindern die Langzeitreaktion. Das Reaktionsende wird im Kalorimeter häufig erst nach 40 bis 96 h erreicht. Die Wärmefreisetzung ist konstant niedrig und zeigt keinen Peak.

Unter den genannten Aspekten kommt es zu folgenden Fragestellungen:

- Wodurch ist die Reaktivität der schwerlöslichen Reaktionsstufe gekennzeichnet?
- Existiert ein schnell reagierender Anteil des schwerlöslichen Anhydrits, welcher die Reaktion von Anhydrit III und Halbhydrat überlagert? Hierzu ist vor allem zu klären, ob innerhalb der Reaktionszeit von 1 h, die nass-chemisch dem Nachweis von Betahalbhydrat dient, ein Anteil von A IIs mit erfasst wird.
- Worin bestehen die Lösungshemmungen?
- Inwiefern wirkt sich die Alterung auf Anhydrit II aus?

a) Reaktivität in Abhängigkeit vom Brennregime – Reaktionsstufen

Aufgrund der geringen Wärmefreisetzung und der ausgeprägten Wärmeentwicklungsrate durch die A III- und die Halbhydratreaktion ist es schwierig, die genannten Zusammenhänge anhand der kalorimetrisch ermittelten Wärmerate von A II zweifelsfrei aufzuzeigen. Die Unterschiede sind unter Beachtung der erzielten Messgenauigkeit nicht markant. Aus diesem Grund wird auf eine kalorimetrische Auswertung verzichtet und stattdessen die zeitliche Entwicklung des Hydratationsgrades von Anhydrit II hinzugezogen. Der Hydratationsgrad wird auf der Basis der nass-chemischen Bestimmung von schwerlöslichem Anhydrit ermittelt. Die Hydratation wird zu den festgelegten Messzeiten abgestoppt und der nass-chemisch ermittelte Anteil A IIs zum röntgenografisch nachgewiesenen Gesamt-Anhydrit II-Anteil ins Verhältnis gesetzt. Auf diese Weise wird der zeitliche Anhydrit II-Umsatz erhalten, welcher in Abbildung 87 dargestellt ist. Die Phasenzusammensetzung der Proben zeigt Tabelle 30.

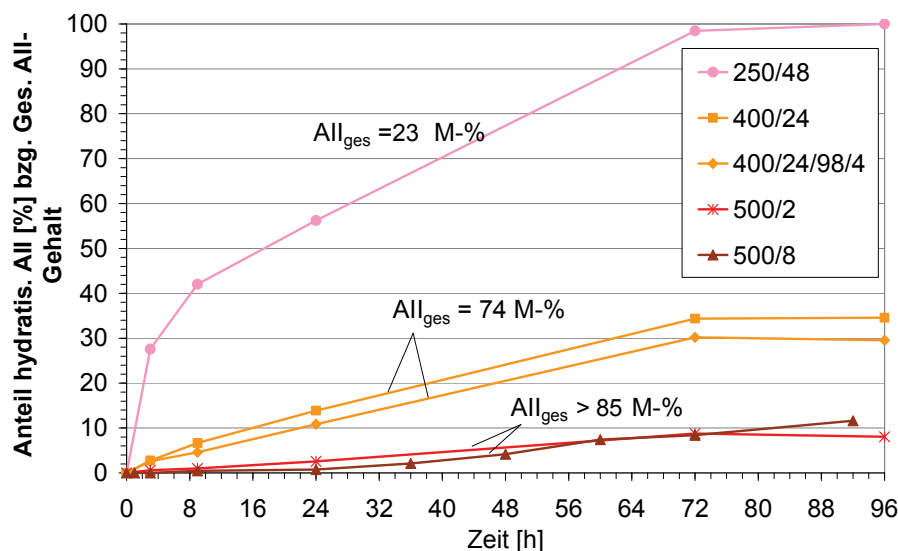


Abb. 87: Hydratationsfortschritt unterschiedlich reaktiver Anhydrite innerhalb von Phasengemischen anhand der zeitlichen Zunahme des hydratisierten Anteiles an A II bezogen auf den Gesamtgehalt an A II

Tab. 30: Phasenzusammensetzung der in Abb. 87 gezeigten Proben

| | HH/ AIII/AIIs/AIIu |
|-------------|--------------------|
| 250/48 | 0/77/17/6 |
| 400/24 | 0/26/25/49 |
| 400/24/98/4 | 26/0/28/46 |
| 500/2 | 0/13/17/70 |
| 500/8 | 0/5/13/82 |

Deutlich erkennbar ist, dass sich nur der A II innerhalb der beobachteten Messzeit von 96 h vollständig zu Dihydrat umsetzt, welcher bei vergleichsweise niedriger Brenntemperatur von 250 °C entstanden ist. Der bei 400 °C gebrannte Binder enthält einen Anteil von 25 % der schwerlöslichen Reaktionsstufe von A II. Dies

entspricht jedoch nur einem Drittel seiner Gesamtmenge von 74 %. So ist der Hydratationsgrad insgesamt gering. Die bei 500 °C erhaltenen Proben sind kaum reaktiv. Der schwerlösliche Anteil der beiden Proben beträgt 3 bis 17 %. Hieran sowie am deutlich abnehmenden Anstieg der Kurven ist der Zusammenhang zwischen der sinkenden Reaktivität mit zunehmendem A II-Gehalt erkennbar. Mit fortschreitender Brennbeanspruchung sinkt hierdurch nicht nur der schwerlösliche Anteil zugunsten des sogenannten unlöslichen Anteiles. Die schwerlösliche Form reagiert darüber hinaus innerhalb der 72 h auch langsamer. Des Weiteren macht die Darstellung deutlich, dass der Hydratationsgrad bis zu 72 h kontinuierlich steigt und sich anschließend nur noch marginal ändert. Die Festlegung des 72-Stunden-Wertes für die schwerlösliche Reaktionsstufe findet demnach ihre Berechtigung.

Ferner dienen die durchgeführten nass-chemischen Versuche der Untersuchung einer eventuellen Überlagerung der A III- und Halbhydrathydratation durch besonders schnell reagierendes A IIs. Es zeigt sich, dass der ermittelte Halbhydratgehalt ungealterter Proben nach einer halben und nach einer Stunde Hydratationszeit identisch sind. Außerdem stimmen sie mit dem röntgenografisch ermittelten Halbhydratgehalt (unter Beachtung der A III-Reaktion bei der Probenpräparation) überein. Erst nach 1 ½ bis 3 h Hydratationsdauer kommt es zur weiteren Erhöhung des Hydratationsgrades A IIs-haltiger Binder. Daraus ist zu schließen, dass die nass-chemische Bestimmung von Anhydrit III und Halbhydrat von Anteilen an A II unbeeinflusst ist.

Der maximale Hydratationsgrad von Anhydrit II in Abb. 87 stellt den Zusammenhang zwischen dem A II-Gehalt und der Reaktivität her. Dieser beruht darauf, dass A II je nach Vollständigkeit der Dehydratation mehr oder weniger gut kristallisiert vorliegt. Demzufolge liegt das relativ hohe Reaktionsvermögen von A II darin begründet, dass die auf der A III-Oberfläche ausgeschiedenen Kriställchen zunächst relativ instabil sind und im weiteren Verlauf wachsen und sich stabilisieren. Abb. 88 zeigt die wachsende Kristallitgröße von A II mit zunehmendem Phasenanteil der Messreihe 1 im Temperaturbereich von 110 bis 400 °C.

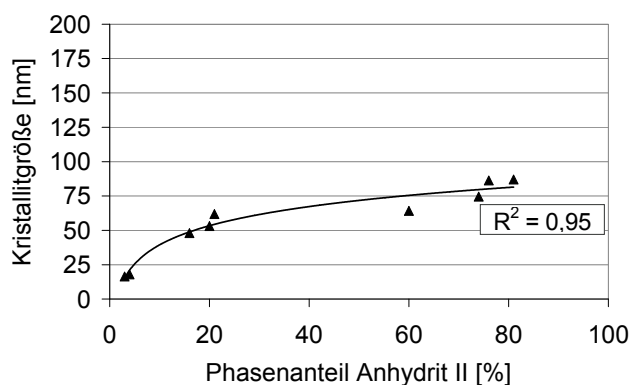


Abb. 88: Zunehmende Kristallitgröße [101] von Anhydrit II mit steigendem Dehydratationsgrad bzw. Anhydritgehalt der Messreihe 1 im Temperaturbereich von 110 bis 400 °C

Da die besonders reaktionsfähige Form von Anhydrit II insbesondere innerhalb von Multiphasengipsbindern nachzuweisen ist, welche noch Betahalbhydrat enthalten, ist nicht auszuschließen, dass sich Halbhydrat beschleunigend auswirkt und somit eine zusätzliche Begründung für die erhöhte Reaktionsfähigkeit von A IIs liefert. Da jedoch die „400-“ und „500°C-Proben“ in Abbildung 87 ähnliche Anteile an A IIs aufweisen wie die halbhydrathaltige „250°C-Probe“, obwohl sich kein Halbhydrat in der unhydratisierten Probe befindet, ist dieser Einfluss als vernachlässigbar einzuschätzen.

Innerhalb der in Abb. 89 gezeigten Messreihe äußert sich die Stabilisierung von A II über den Temperaturbereich von 48h/110°C bis 24h/400°C ($A\text{ II}_s \rightarrow A\text{ II}_s + A\text{ II}_u \rightarrow A\text{ II}_u$) auch anhand des micro-strain-Wertes. Er sinkt mit zunehmendem Gehalt an unlöslichem A II. Vergleichsweise ist die Entwicklung des micro strains von Halbhydrat ($HH_{DH} \rightarrow HH_{DH} + HH_{AII} \rightarrow HH_{AII}$) aufgetragen. Sie nimmt im Gegensatz zu A II mit zunehmender Temperaturbeanspruchung infolge der Aufzehrung zu.

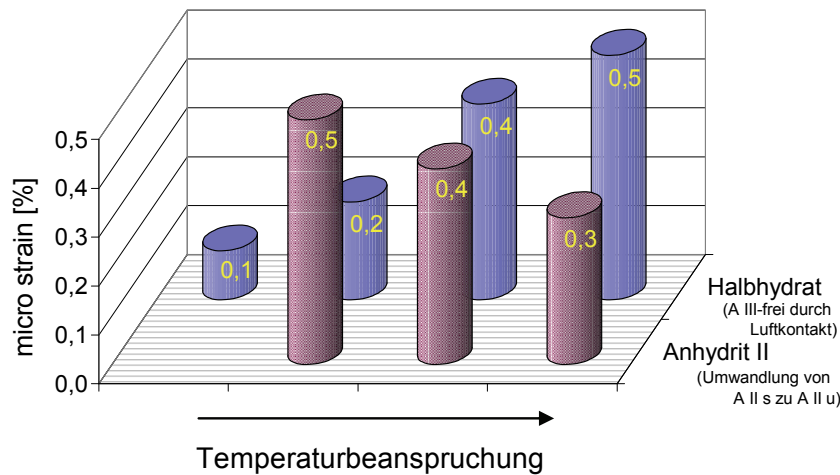


Abb. 89: Änderung des micro-strain-Wertes mit zunehmender Aufzehrung der Halbhydrat- bzw. Vervollkommenung der Anhydrit II-Kristallite

b) Einfluss der Alterung auf die Reaktivität von Anhydrit II

Infolge Alterung werden auch die Gitterstörungen von A II, die röntgenografisch mittels micro-strain-Wert erfasst werden, abgebaut (Tab. 31). Die darin zugrunde liegende Verringerung der Halbwertsbreite der A II-Reflexe wird in Abb. 90 a und b exemplarisch anhand der 36,30°-Interferenz der A II-reichen Probe REA400-10 dargestellt. Insgesamt ist auch bei Anhydrit II eine Stabilisierung des Kristallits infolge Alterung erkennbar.

Diese äußert sich in einer verringerten Hydratationsgeschwindigkeit, wenn sich alterungsbedingt noch kein Dihydrat gebildet hat. Dies zeigt Abb. 87 am Beispiel der Probe 400/24/98/4. Deren Hydratationsgrad liegt zu jedem Zeitpunkt leicht unter dem der frisch gebrannten Probe 400/24. Sobald Alterungsdihydrat vorhanden ist, dominiert die Beschleunigungswirkung die Reaktionsgeschwindigkeit von A II. Dies wirkt sich sichtbar auf die kalorimetrisch erfasste Reaktionszeit aus. Sie wird z.B. aufgrund der Bildung von 2 % Alterungsdihydrat eines A II-reichen Binders (76 % A II, davon 29 % A II s) von mehr als 72 h auf 40 h verkürzt. Die Dihydratbeschleunigung verursacht deshalb einen erhöhten nachweisbaren Anteil der schwerlöslichen Reaktionsstufe bei der nass-chemischen Phasenanalyse (34 % A IIs der gealterten A II-Probe).

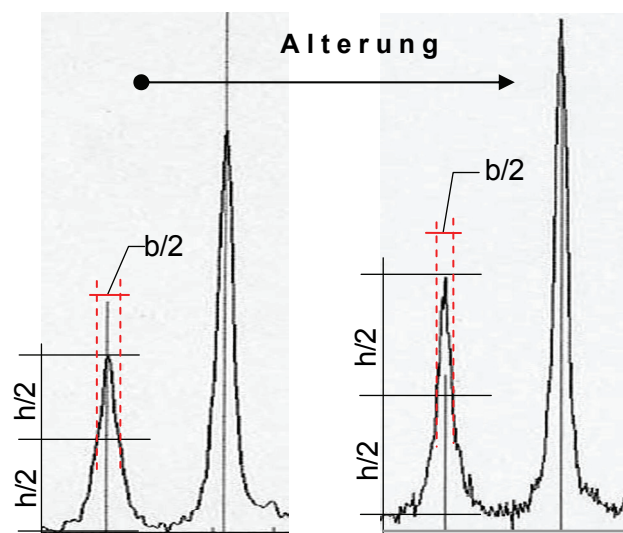


Abb. 90 a: 36,30°-Interferenz von A II der ungealterten Probe REA400-10

Abb. 90 b: 36,30°-Interferenz von A II der gealterten Probe REA400-10_14 d_ 98 %

sich sichtbar auf die kalorimetrisch erfasste Reaktionszeit aus. Sie wird z.B. aufgrund der Bildung von 2 % Alterungsdihydrat eines A II-reichen Binders (76 % A II, davon 29 % A II s) von mehr als 72 h auf 40 h verkürzt. Die Dihydratbeschleunigung verursacht deshalb einen erhöhten nachweisbaren Anteil der schwerlöslichen Reaktionsstufe bei der nass-chemischen Phasenanalyse (34 % A IIs der gealterten A II-Probe).

Tab. 31: Änderung der röntgenografisch erfassten kristallografischen Parameter Kristallitgröße (KG) und micro strain (MS) von Anhydrit II infolge Alterung (14 d/ 98 % rel. LF)

| gealterte Proben | Herstellung Brenndauer/ -temp._ Alterungsdauer/rel. LF | Phasen gealterte Proben [%] DH/HH/AIII/All | vor der Alterung | | nach der Alterung 14d/98% | |
|------------------|--|---|------------------|-------------|------------------------------|-------------|
| | | | KG [nm] | MS [%] | KG [nm] | MS [%] |
| REA250/6 | 6h/250°C_14d/98% | 4/80/0/16 | 115 ± 72,0 | 0,53 ± 0,11 | 62 ± 17,7 | 0,35 ± 0,09 |
| REA250/10 | 10h/250°C_14d/98% | 5/75/0/20 | 53 ± 17,4 | 0,38 ± 0,12 | 76 ± 24,6 | 0,39 ± 0,08 |
| REA250/24 | 24h/250°C_14d/98% | 6/73/0/21 | 62 ± 17,4 | 0,36 ± 0,09 | 69 ± 18,9 | 0,37 ± 0,08 |
| REA400/2 | 2h/400°C_14d/98% | 5/35/0/60 | 64 ± 8,1 | 0,35 ± 0,04 | 64 ± 6,3 | 0,27 ± 0,03 |
| REA400/6 | 6h/400°C_14d/98% | 2/24/0/74 | 75 ± 12,6 | 0,39 ± 0,04 | 67 ± 6,0 | 0,27 ± 0,03 |
| REA400/10 | 10h/400°C_14d/98% | 2/22/0/76 | 86 ± 15,0 | 0,39 ± 0,04 | 65 ± 5,7 | 0,26 ± 0,03 |
| REA400/24 | 24h/400°C_14d/98% | 1/18/0/82 | 54 ± 5,1 | 0,30 ± 0,04 | 67 ± 5,7 | 0,27 ± 0,03 |

4.4 Lösungsverhalten in Abhängigkeit von thermischer Beanspruchung und Alterung

4.4.1 Ziel der Untersuchungen

Während des Abbindevorganges der Calciumsulfatbindemittel mit Wasser kann der zeitliche Verlauf der Ionenkonzentration mittels Konduktometrie verfolgt werden. Die Untersuchung gibt Aufschluss über das Lösungsverhalten und ermöglicht damit die Beurteilung kinetischer Aspekte der Hydratation. Da Unterschiede im Hydratationsverhalten zum Einen auf thermo-energetischen Gesichtspunkten (Hydratationswärme) und zum Anderen auf kinetischen Hemmungen (Hydratationsverlauf) beruhen, sind durch den Vergleich mit der Kalorimetrie Schlussfolgerungen hinsichtlich dessen möglich, welcher Aspekt maßgeblich wird. Anhand der Untersuchungen soll insbesondere Folgendes herausgearbeitet werden:

- Inwieweit wirken sich Brennprozess (Phasenzusammensetzung) und Alterung (Abbau von A III, Stabilisierung des Halbhydrates, Bildung von Alterungsdihydrat) im Einzelnen auf Löslichkeit, Lösungsgeschwindigkeit und die jeweiligen kinetischen Abschnitte (Induktions-, Keimbildungs-, Kristallwachstums- und Retardationsperiode) aus?
- Spiegelt sich der Unterschied der Hydratationsgeschwindigkeit von gealtertem Halbhydrat und Halbhydrat aus A III im Lösungsverhalten wider?
- Gibt es Hinweise auf kinetische Hemmungen von Anhydrit III infolge Anwesenheit von Anhydrit II?

4.4.2 Lösungsverhalten von Halbhydrat

a) Abhängigkeit von der Brennbeanspruchung – Einflussfaktoren auf Löslichkeit und Lösungskinetik

Allgemeines

Die konduktometrischen Untersuchungen von Gipsbindern unterschiedlicher Herstellung und Phasenzusammensetzung zeigen jeweils ein sehr spezifisches Verhalten auf. Dies ist auf die unterschiedlichen Anteile löslicher und kaum löslicher bzw. reaktiver und nicht reaktiver Phasen zurückzuführen. Aber auch die Korngröße (speziell nach Kornzerfall in Wasser → Partikelinstabilität) beeinflusst die Dissoziation. Diesbezüglich ist aufgrund der vorangegangenen Un-

tersuchungen zu erwarten, dass die steigende thermische Beanspruchung eine Erhöhung der Halbhydratlöslichkeit (im Sinne der Ionenkonzentration $C \sim K/\mu$) u/o der Lösungsgeschwindigkeit zeigt und bezüglich A II eine Verringerung. Von einer vergleichbaren Korngröße der REA-Gipse ausgehend ist hierbei mit einer zunehmend geringeren mittleren Korngröße nach dem Kontakt mit Wasser zu rechnen sowie kleinen, instabileren Halbhydratkristallen, stabilerem A III und II. Ferner führt die Vergrößerung der reaktiven Oberfläche (aktive Zentren) lt. NIEMANN zu einer höheren Auflösungs- und Wachstumsbereitschaft. Kennzeichnend für das spezifische Lösungsverhalten sind Zeitpunkt und Höhe der maximalen Ionenkonzentration (\rightarrow Auflösungsgeschwindigkeit, Löslichkeit) sowie der Kurvenverlauf. Das Erreichen der Leitfähigkeit einer bezüglich Dihydrat gesättigten Lösung bei ca. 2 mS/cm signalisiert das Ende der Hydratation.

Löslichkeit bzw. maximale Ionenkonzentration

Abbildung 91 a zeigt den Vergleich zweier unvollständig entwässerter Niederbranntgipsbinder. Ihre Phasenzusammensetzung unterscheidet sich im Wesentlichen in ihrem Verhältnis von Halbhydrat zu Restdihydrat. Obgleich geringe Materialmengen genügen, um die maximale Löslichkeit von Halbhydrat zu erreichen, ist der Maximalwert der Probe mit geringerem Halbhydratanteil relativ niedrig. Ursache hierfür ist, dass der Lösung mit dem Einsetzen des Lösungsprozesses von Halbhydrat durch die Anwesenheit von Dihydratkeimen sofort Calcium- und Sulfationen entzogen werden [MÜLLER 2007]. Obgleich sich Restdihydrat im Inneren der Partikel befindet, ist unter den Messbedingungen der Konduktometrie ($W/B = 20$, unter Rühren) auf eine keimbildende Wirkung zu schließen. Die Partikel werden in der Suspension und unter der mechanischen Einwirkung des Rührens sehr schnell aufgelöst und Dihydrat freigelegt. Das kontinuierliche Rühren verursacht ein zusätzliches Zerkleinern der Partikel und eine Vergrößerung der Probenoberfläche. Darüber hinaus erhöht sich die Wahrscheinlichkeit des Zusammentreffens von Ionen und Keimen. Demzufolge ist von der maximalen Leitfähigkeit nur in Abwesenheit von Dihydrat auf die Löslichkeit von Halbhydrat zu schließen. Folglich führt ein durch Dihydrat verursachter geringerer Maximalwert der Leitfähigkeit nicht zwangsläufig zu einer verringerten Umsatzgeschwindigkeit, wie sie ein realer Konzentrationsunterschied zu Dihydrat hervorruft. Die Hydratationsbeschleunigung wirkt dem entgegen. Bei Anwesenheit von Dihydrat kann anhand der maximalen Ionenkonzentration nicht differenziert auf die Löslichkeit und damit das Reaktionspotenzial von Halbhydrat geschlossen werden.

Mit zunehmendem abbindefähigen Material (d.h. A III+HH) und damit abnehmendem Einfluss von Restdihydrat steigt die maximale Leitfähigkeit und bleibt bei der halbhydratreichen Probe BK_120_5 (Abb. 91 a) über einen längeren Zeitraum erhalten. Wird dies als ausgeprägte Induktionsperiode gedeutet, ist hierin ein Indiz zu sehen, dass der Restgehalt von 18 % Dihydrat unwirksam bleibt. Bei der dihydratreicheren Probe BK_110_5 führt die keimbildende Wirkung dagegen zu einem sofortigen Abfallen der Leitfähigkeit nach Erreichen des Maximalwertes. Die Umsatzgeschwindigkeit ist jedoch insgesamt geringer, so dass beide Proben das Reaktionssende wie in der DCA nahezu zeitgleich erreichen (s.a. Abb. 91 b).

Der Phasenbestand der Proben in Abb. 92 unterscheidet sich insbesondere in ihrem A III-Anteil. Da davon ausgegangen wird, dass sich Anhydrit III selbst nicht auflöst [ISRAEL, NIEMANN, OETZEL], sondern nur eine Beladung der Hohlkanäle mit Wasser zur Umbildung in Halbhydrat

stattfindet, ist die Ionenkonzentration, welche das Leitfähigkeitsmaximum verursacht, ausschließlich auf die Auflösung von Halbhydrat bzw. Halbhydrat aus A III zurückzuführen.

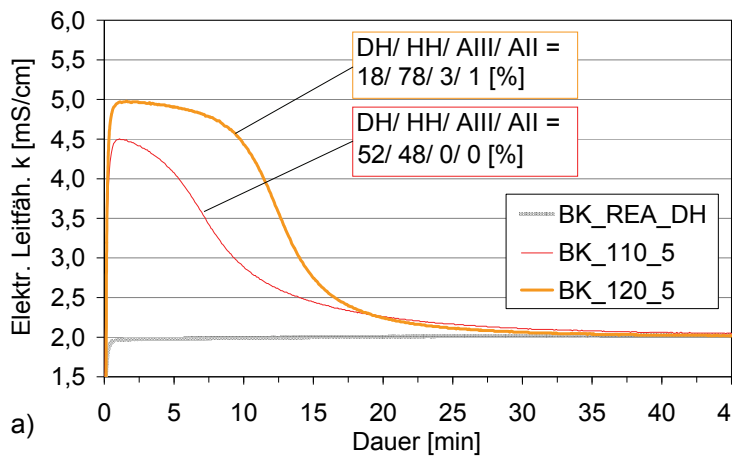


Abb. 91 a: Zunahme der maximalen Leitfähigkeit mit zunehmendem Anteil der reaktionsfähigen Phasen (HH + AIII) bzw. abnehmendem Dihydratgehalt

DH Dihydrat HH Halbhydrat
AIII Anhydrit III AII Anhydrit II

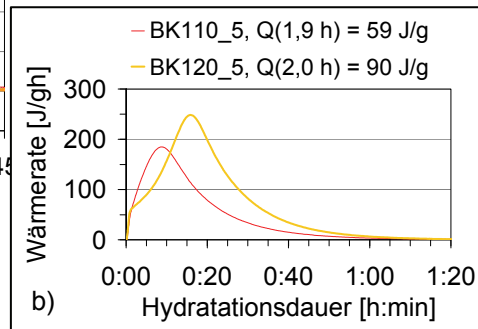


Abb. 91 b: DCA-Diagramm der Proben zum Vergleich

Die Abbildung zeigt mit zunehmendem Dehydratationsgrad unterschiedliche Maximalwerte der Leitfähigkeit. Die gegenüber dem halbhydratreichen BK_120_5 erhöhte Ionenkonzentration des A III-reichen BK_110_10 wird vermutlich durch die größere Partikelinstabilität hervorgerufen. Des Weiteren weist die Anhydrit III-reichste Probe BK_250_5 bereits einen merklichen Anteil an Anhydrit II auf. Dieser hemmt möglicherweise die Auflösung trotz nochmals erhöhter Partikelinstabilität. Andererseits ist es aufgrund der kalorimetrischen Ergebnisse denkbar, dass Halbhydrat, welches hier ausschließlich aus Anhydrit III entsteht, in charakteristischer Weise durch eine geringere Löslichkeit gekennzeichnet ist.

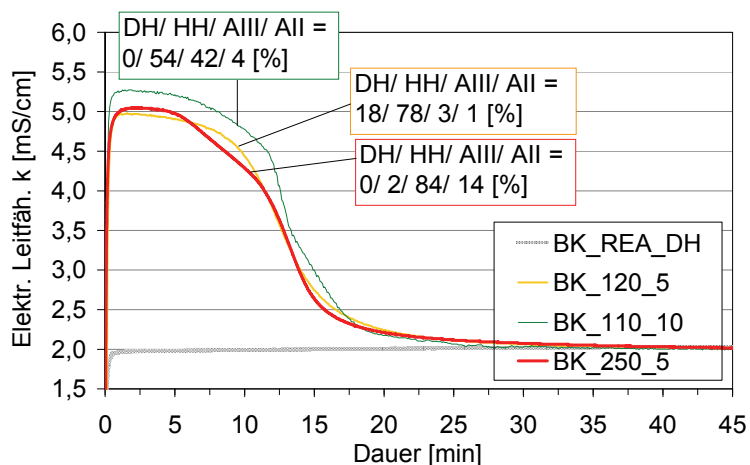


Abb. 92: Vergleich der Leitfähigkeitskurven von Calciumsulfatbindern mit zunehmendem Brenngrad

Um das zu klären, wird ein Handversuch (Abb. 93) mit einem industriell hergestellten Stuckgips (SG) aus BK-REA-Gips durchgeführt. Diesem werden 15 % A III zugemischt (SG 15). Hierbei zeigt sich, dass sich unabhängig vom A III-Gehalt ein einheitlicher Maximalwert einstellt. Der marginal erhöhte Wert der A III-Probe (A III) wird auf die höhere Korninstabilität gegenüber Stuckgips zurückgeführt. Der geringe Anteil an Anhydrit II bleibt bezüglich einer Diffusionshemmung wie bei BK_110_10 unwirksam. Demzufolge wird die erniedrigte Löslichkeit von

Halbhydrat aus A III der Probe BK_250_5 in Abb. 92 durch die diffusionshemmende Wirkung von Anhydrit II, welcher zu 14 % vorhanden ist, verursacht.

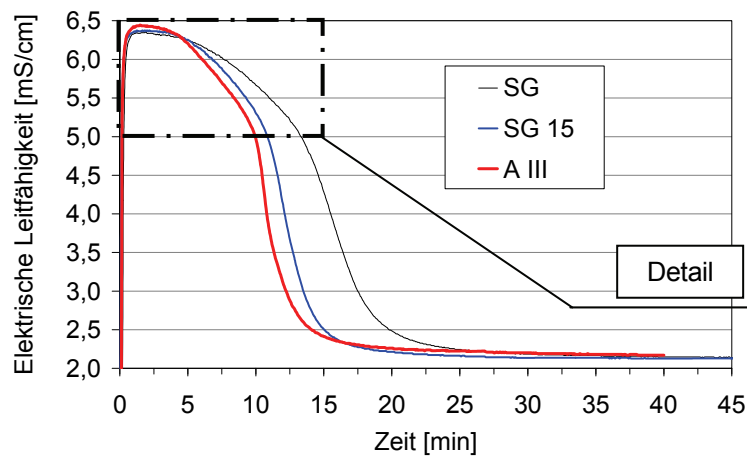
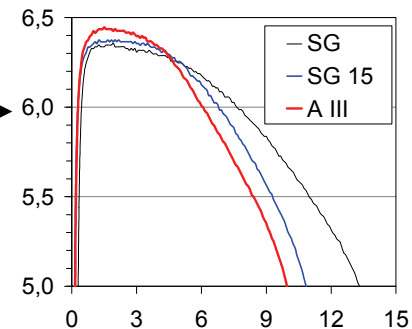


Abb. 93: Leitfähigkeitskurven von industriellem Stuckgips (SG) mit labormäßig erbranntem Anhydrit III (A III) sowie einer Mischung aus Stuckgips und 15 % A III (SG 15)



Tab. 32: Phasenzusammensetzung der Proben aus Abb. 93

| Probe | DH/HH/AIII/AII [%] |
|-------|--------------------|
| SG | 4/96/0/0 |
| SG15 | 4/87/7/2 |
| A III | 0/0/95/5 |

Der wesentliche Einfluss von Anhydrit III besteht im veränderten Verlauf der Leitfähigkeitskurve. Die herstellungsbedingt unterschiedlichen Reaktivitäten der Halbhydrate äußern sich demnach nicht signifikant in ihrer Löslichkeit, sondern in ihrer Lösungskinetik.

Somit sind folgende Einflussfaktoren im Hinblick auf die maximale Leitfähigkeit wirksam:

- Anwesenheit von Dihydrat
- Diffusionshemmung durch A II
- + zunehmende Löslichkeit der CaSO_4 -Phasen
 - Dihydrat (ca. 2 g CaSO_4/l)* \rightarrow
 - Anhydrit II (ca. 3 g CaSO_4/l)* \rightarrow Halbhydrat (ca. 6 g CaSO_4/l)*
- + Partikelinstabilität
 - Betahalbhydrat (auch hinsichtlich Wachstum u. Aufzehrung) \rightarrow Halbhydrat aus A III (und damit kristallografische Eigenschaften)
 - BET-Oberfläche/ Oberflächenenergie (bzw. aktive Oberfläche) der Bindemittel

- senkt Leitfähigkeit
- + erhöht Leitfähigkeit
- indifferent
- * Löslichkeit bei 20 °C

Lösungskinetik

Unabhängig von der maximal erreichten Ionenkonzentration soll im Folgenden der Einfluss von Anhydrit III auf die Lösungskinetik näher diskutiert werden. Für eine bessere Darstellbarkeit wird das Maximum der Kurven des halbhydratreichen und A III-reichsten Binders aus Abbildung 92 jeweils auf 1,0 normiert (Abb. 94 a). In der Darstellung werden die bekannten kinetischen Abschnitte von Auflösung, Keimbildung, Kristallwachstum, Retardation und Reaktionsende im Einzelnen betrachtet. Außerdem sind in den Abbildungen 94 b und c der Unterschied der Phasenzusammensetzung sowie der Zeitraum des Auflörens bis zum Erreichen des jeweiligen Maximalwertes dargestellt.

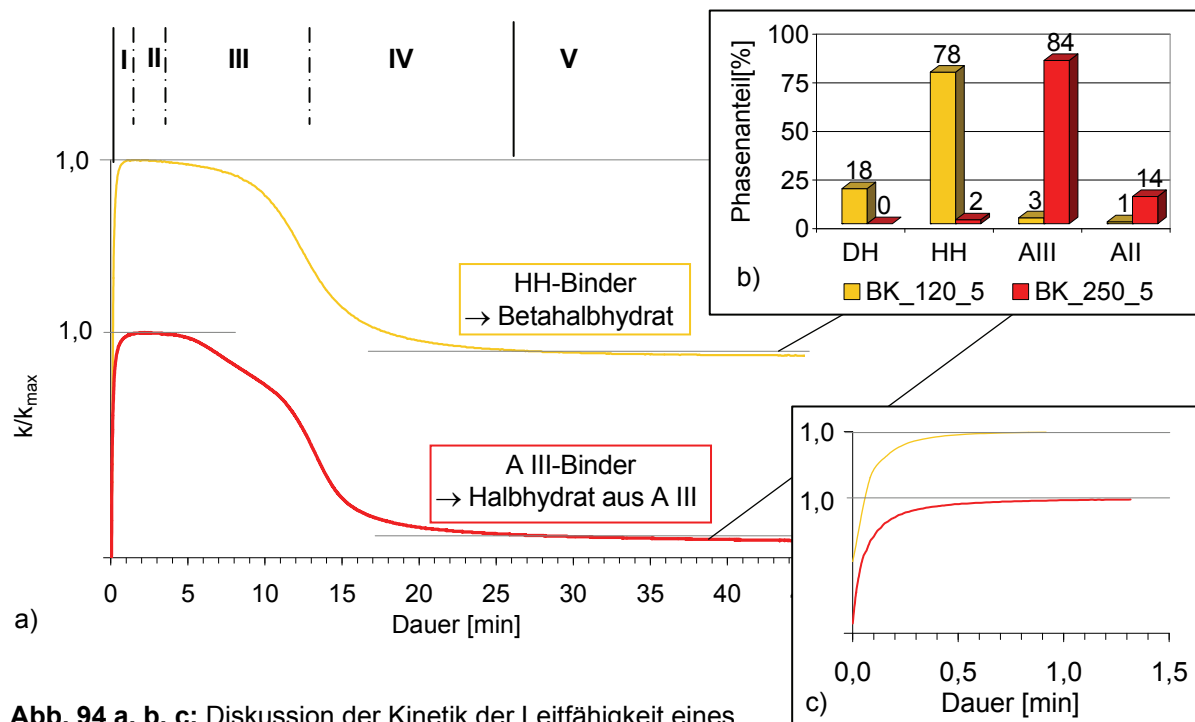


Abb. 94 a, b, c: Diskussion der Kinetik der Leitfähigkeit eines halbhydratreichen und eines Anhydrit III-Binders (aus Abb. 91)

- a) bzgl. des Maximalwertes auf 1,0 normierte Leitfähigkeitskurven der Probe
 b) Angabe der Phasenzusammensetzung
 c) vergrößerter Abschnitt der Auflösung (I). Darstellung bis Erreichen der jeweils maximalen Leitfähigkeit.

I Induktion → Auflösung
 II Dormante Phase → Keimbildung
 III Acceleration → Kristallwachstum
 IV Retardation → verlangsames Kristallwachstum
 V Reaktionsende

Das Beispiel macht ein langsames Lösungsverhalten (I) des A III-Binders deutlich. In Abbildung 94 c wird ersichtlich, dass die Leitfähigkeit langsamer ansteigt und der Maximalwert später erreicht wird. Dieses Verhalten stellt sich unabhängig vom Konzentrationsunterschied (s. Abb. 92) ein. Die Keimbildungsphase (II) ist mit Betahalbhydrat vergleichbar, so dass das Kristallwachstum (III) später einsetzt. Die Ionenkonzentration nimmt zunächst schneller ab, da Ionen langsamer zur Verfügung gestellt als verbraucht werden. Bei verringerter Übersättigung zeigt BK_250_5 innerhalb der Accelerations-Periode (III) einen Knickpunkt, an welchem sich die mittlere Steigung des Kurvenabschnittes ändert. Dieser erweist sich für Anhydrit III-reiche Binder als typisch (s.a. Abb. 92). Hier beschleunigt sich der Kristallisationsprozess und ist nun mit der Geschwindigkeit von Betahalbhydrat vergleichbar. Der sich nach dem Wendepunkt der Kurve anschließende Retardationsvorgang (IV), in welchem sich die Umsatzgeschwindigkeit mehr und mehr verringert, sowie der Zeitpunkt des Reaktionsendes (V) sind wie bei der kalorimetrisch ermittelten Wärmerate für alle frisch gebrannten Proben nahezu gleich.

Die Gegenüberstellung der Abbildungen 92 und 93 verdeutlicht, dass es entscheidend ist, welches Referenzmaterial dem Vergleich dient. Der industriell im Kocher hergestellte Stuckgips (Abb. 93) zeigt im Gegensatz zur halbhydratreichen Probe aus Abb. 92 eine vergleichsweise langsame Lösungsgeschwindigkeit. Ursächlich hierfür können Brennbedingungen sowie

Alterung durch Silolagerung und Transport sein. Sie wird durch die Zugabe des frisch gebrannten A III-Binders beschleunigt. An dieser Stelle wirkt sich der zusätzlich zur Verfügung gestellte Anteil instabilerer Partikel maßgeblich aus. Dieser Effekt tritt bei den in Abbildung 92 vorgestellten Proben in den Hintergrund, da alle Binder eine vergleichsweise hohe Partikelinstabilität (Spezifik des Partikels) aufweisen. Aus diesem Grund treten hier die Eigenschaften der Phase bzw. Phasenzusammensetzung (Spezifik der Phase) in den Vordergrund.

Zusammenfassend sind folgende Einflussfaktoren im Hinblick auf die Lösungsgeschwindigkeit wirksam:

- Halbhydrat aus Anhydrit III (insbesondere Auflösungsperiode bei Abwesenheit von Beta-halbhydrat und Retardation)
- Diffusionshemmung durch A II
- + Partikelinstabilität (insbesondere Auflösungsperiode)
- + Anwesenheit von wirksamem Dihydrat (Dauer der Keimbildungsperiode)
- + höherer Unterschied zwischen Bindemittel- und Dihydratlöslichkeit (Konzentrationsunterschied) (Kristallisations- und Retardationsperiode)
- kristallografische Eigenschaften der Halbhydrate
- BET-Oberfläche/ Oberflächenenergie (bzw. aktive Oberfläche) der Bindemittel

| | |
|---|-------------------------------|
| - | senkt Lösungsgeschwindigkeit |
| + | erhöht Lösungsgeschwindigkeit |
| ○ | indifferent |

b) Einfluss der Alterung auf das Lösungsverhalten – Vergleich von gealtertem Halbhydrat und Halbhydrat aus A III

Die Alterung wirkt sich nachhaltig auf das Lösungsverhalten von Calciumsulfatbindemitteln aus. Dies machen die Abbildungen 95 und 97 deutlich. Dabei ändern sich je nach Bindemittel die maximale Ionenkonzentration und die Reaktionskinetik mit zunehmender Lagerungsdauer in charakteristischer Weise.

Gealtertes Halbhydrat – Halbhydratstabilisierung und verringerte aktive Oberfläche

Die 3tägige Alterung zeigt in Abbildung 95 a und 96 b, dass sich die Stabilisierung der Halbhydrate unter den gegebenen Messbedingungen nicht signifikant auf das Lösungsverhalten auswirkt. Trotz Abbau der aktiven Oberfläche (spezifische Oberfläche und Oberflächenenergie) sinkt die Lösungsgeschwindigkeit kaum. Die Löslichkeiten sind ähnlich. Der Anstieg der Ionenkonzentration sowie der Zeitpunkt des Erreichens des Maximums sind mit den Kurven vor der Alterung vergleichbar (Abb. 95 b). Daraus ist zu schließen, dass sich aktive Zentren der Bindemittel nicht maßgeblich auf die Auflösung auswirken. Nur die aktiven Zentren des Dihydrates rufen eine erhöhte Auflösungsgeschwindigkeit des Bindemittels infolge höherer Wachstumsgeschwindigkeiten des Dihydrates hervor [MÜLLER 2004, 2007, NIEMANN].

Nach 14tägiger Alterung führt die Anwesenheit von Alterungsdihydrat dazu, dass die Leitfähigkeit sofort nach Erreichen der maximalen Ionenkonzentration aufgrund des Kristallwachstums abnimmt. Die ausgeprägte Keimbildungsphase der Probe BK_120_5 wird nahezu vollständig aufgehoben. Allerdings führt die Bildung von 16 % Alterungsdihydrat bei dieser Probe nicht zum Absinken der maximalen Ionenkonzentration. Eine Erklärung hierfür ist in der relativ schlechten keimbildenden Wirkung des im kondensierten Wasserfilm gewachsenen Alterungs-

dihydrates zu suchen. Die Lösungsgeschwindigkeit des gealterten Halbhydrates ist groß genug, um den verhältnismäßig geringen Ionenbedarf zu decken. Erst bei sehr hohen Dihydratmengen der Probe BK_110_5 von mehr als 50 % macht sich eine weitere Dihydratbildung bemerkbar. Der Anteil abbindefähigen Materials der 14 d gealterten Probe ist gering und wird dementsprechend schnell verbraucht.

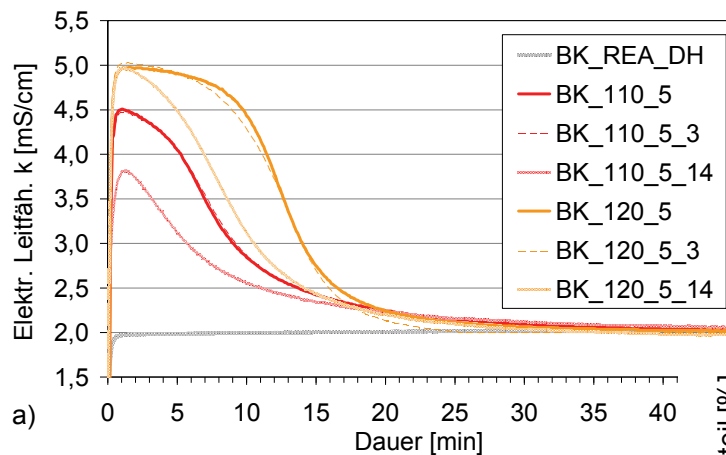


Abb. 95 a: Leitfähigkeitskurven der betahalbhydratreichen Binder BK_110_5 und BK_120_5 vor und nach der Alterung von 3 und 14 d bei 98 % rel. LF

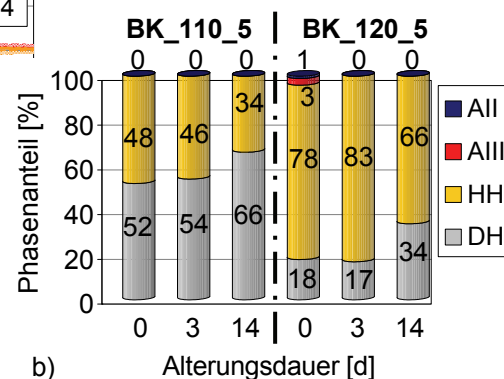


Abb. 95 b: Phasenzusammensetzung der Proben in Abhängigkeit der Alterungsdauer

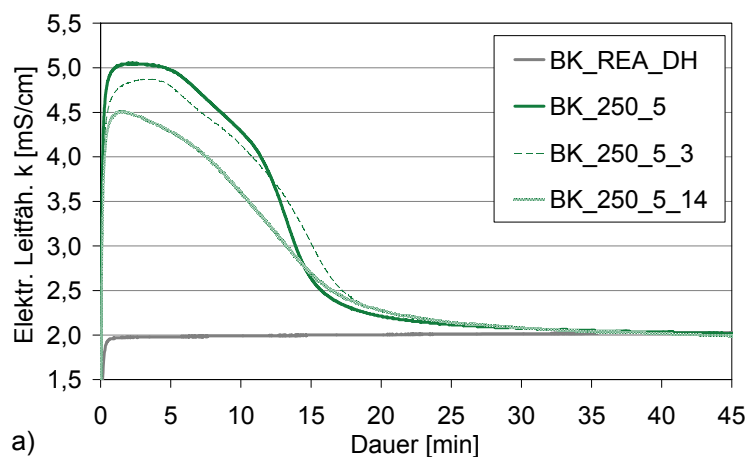


Abb. 96 a: Leitfähigkeitskurven des A III-Binders BK_250_5 vor und nach der Alterung von 3 und 14 d bei 98 % rel. LF

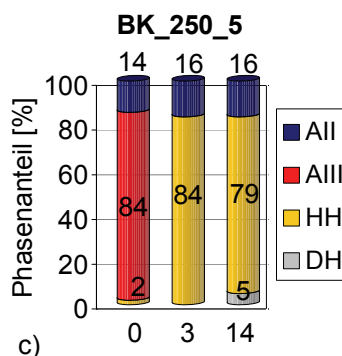


Abb. 96 b: Auflösung bis Erreichen des Maximalwertes vor (- - - o) und nach (—•) 3tägiger Alterung (HH-Stabilisierung ohne Alterungs-DH), Leitfähigkeitskurven aus Abb. 95 a und 96 a normiert

Abb. 96 c: Phasenzusammensetzung der Probe in Abhängigkeit der Alterungsdauer

Halbhydrat aus Anhydrit III

Wird davon ausgegangen, dass das Leitfähigkeitsmaximum auch von Anhydrit III-haltigen Bindern ausschließlich durch die Auflösung von Halbhydrat gebildet wird, zeigt Abbildung 96 a den Unterschied zwischen dem Lösungsverhalten eines mit flüssigem Wasser gebildeten Halbhydrates aus A III (Kurve BK_250_5) und eines mit gasförmigem Wasser (Luftfeuchte) gebildeten Halbhydrates aus A III (Kurve BK_250_5_3). Da nach 3tägiger Alterung kein Dihydrat entstanden ist, ist dies, abgesehen von einer Verminderung der Oberfläche und Oberflächenenergie, der einzige Unterschied. Vorausgesetzt die aktive Oberfläche nimmt, wie oben festgestellt, einen vernachlässigbaren Einfluss auf das Lösungsverhalten, werden deutliche Unterschiede je nach Umwandlungsart von Anhydrit III sichtbar.

Das infolge Alterung entstandene Halbhydrat aus A III ($\text{HH}_{\text{AIII(g)}}$) zeigt gegenüber dem Halbhydrat, welches mit flüssigem Wasser aus Anhydrit III gebildet wird ($\text{HH}_{\text{AIII(l)}}$), eine verminderte Löslichkeit. Außerdem ist die Auflösungsgeschwindigkeit geringer. Der Maximalwert wird deutlich später erreicht (s.a. Abb. 96 b). Während die Kristallisationsperiode anfänglich nahezu zeitgleich parallel zu $\text{HH}_{\text{AIII(l)}}$ verläuft, beschleunigt sich das Wachstum von $\text{HH}_{\text{AIII(g)}}$ im weiteren Verlauf kaum. Aus diesem Grund erfolgt das Kristallwachstum nach dem Knickpunkt der ungealterten Probe schneller als das der gealterten. Demzufolge ist das bei der Alterung entstandene $\text{HH}_{\text{AIII(g)}}$ merklich reaktionsträger als das bei der Hydratation mit Wasser gebildete $\text{HH}_{\text{AIII(l)}}$.

Nach einer alterungsbedingten Dihydratbildung von lediglich 5 % sinkt die maximale Ionenkonzentration der 14 d gealterten Probe BK_250_5_14 deutlich. Die geringere Lösungsgeschwindigkeit von $\text{HH}_{\text{AIII(g)}}$ verursacht, dass Ionen weniger schnell nachgeliefert werden können, als für das Keimwachstum verbraucht werden. Das Kristallwachstum setzt zwar durch den Wegfall der Keimbildungsperiode früher ein, verläuft jedoch insbesondere in der Retardationsphase langsamer als die ungealterte Probe ($\text{HH}_{\text{AIII(l)}}$). Das Reaktionsende bleibt bei allen Proben der Abbildungen 95 und 96 von der Alterung weitgehend unbeeinflusst.

Vergleich von gealtertem Halbhydrat und Halbhydrat aus A III

Die Kalorimetrie zeigt eine stark verringerte Reaktionsgeschwindigkeit von Halbhydrat aus A III (HH_{AIII}) auf, welches bei der Alterung entstanden ist (Abb. 97 c). Aufgrund dessen sollen Unterschiede im Lösungsverhalten von HH_{AIII} und gelagertem Betahalbhydrat (HH_{alt}) genauer herausgearbeitet werden. Abbildung 97 a zeigt die bezüglich des Maximums auf 1,0 normierten Kurven. Der halbhydratreiche Binder BK_120_5 und der A III-reiche Binder BK_110_10 enthalten vor der Alterung sowohl A III als auch Betahalbhydrat. Nach 3tägiger Alterung besteht das Halbhydrat dieser Proben aus Anteilen von gealtertem Halbhydrat und Halbhydrat aus A III. Der A III-Binder BK_250_5 bildet Halbhydrat dagegen vollständig aus A III.

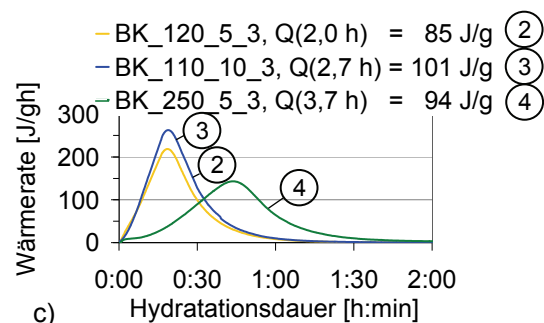
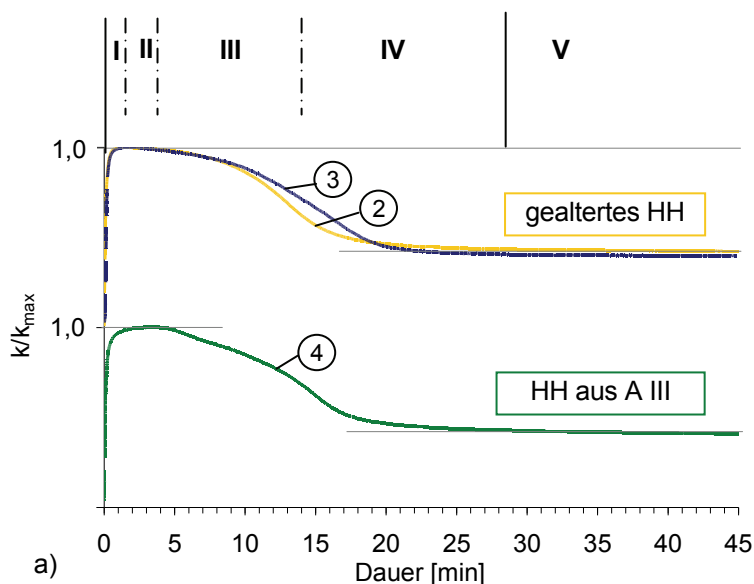
Die Abbildung 97 b zeigt die normierten Kurven bis zum Erreichen des Maximalwertes. Sie verdeutlicht, dass die Auflösungsgeschwindigkeit der 3 d gealterten Proben mit folgenden Parametern zunächst in der Reihenfolge BK_110_5_3 (1) → BK_120_5_3 (2) → BK_110_10_3 (3) zunimmt:

- zunehmende Brennbeanspruchung
- abnehmender Anteil an Restdihydrat

- zunehmender Anteil an abbindefähigem Material (insbesondere A III + HH)
- zunehmende Partikelinstabilität

Das Maximum wird dabei jeweils zu vergleichbaren Zeitpunkten erreicht.

Erst BK_250_5_3 (4), welches ausschließlich aus Halbhydrat aus A III besteht, setzt diese Tendenz nicht fort. Es weist die vergleichsweise geringste Auflösungsgeschwindigkeit auf und erreicht das Maximum deutlich später. Demzufolge ist anzunehmen, dass die Auflösungsperiode von Betahalbhydrat dominiert wird, solange es innerhalb des Phasengemisches vorhanden ist. Das langsamere Halbhydrat aus A III tritt erst während der Kristallisation in Erscheinung. Dies wird in Abb. 97 a anhand der Kurven 2 und 3 deutlich. Infolge der Anwesenheit eines deutlichen Anteils von Halbhydrat aus A III verlängert sich insbesondere die Retardationsperiode.



Tab. 33: Phasenzusammensetzung vor der Alterung

| Probe | DH/ HH/ AIII/AII [%] |
|--------------|----------------------|
| 1. BK_110_5 | 52/48/0/0 |
| 2. BK_120_5 | 18/78/3/1 |
| 3. BK_110_10 | 0/54/42/4 |
| 4. BK_250_5 | 0/2/84/14 |

Abb. 97 a: Vergleich der Leitfähigkeitskurven von gealtertem Halbhydrat (BK-120_5_3, BK_110_10_3) und vollständig aus A III gebildeten Halbhydrates (BK_250_5_3) nach 3 d Alterung bei 98 % rel. LF

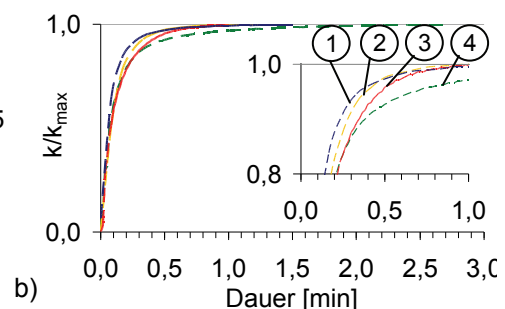


Abb. 97 b: Auflösung bis Erreichen des Maximalwertes nach 3tägiger Alterung, Leitfähigkeitskurven aus Abb. 101a und 102 a normiert mit Detail

Abb. 97 c: DCA-Diagramm der 3 d gealterten Proben zum Vergleich

Das geringere Maximum der Wärmerate der Kurve 4 in Abb. 97 c zeigt eine verminderte Umsatzgeschwindigkeit an. Somit ist die Annahme verifiziert, dass das schnellere Absinken ohne Betahalbhydrat (Abb. 97 a im Vergleich zu BK_120_5 in Abb. 96 a) nicht auf eine größere Wachstumsrate zurückzuführen ist, sondern bei vergleichbarer Wachstums geschwindigkeit durch den langsameren Lösungsprozess verursacht wird.

Außerdem setzt das Kristallwachstum bei Halbhydrat aus A III infolge der später erreichten maximalen Ionenkonzentration bei vergleichbarer Induktionsperiode später ein. Das erklärt das verspätete Ansteigen der Wärmerate dieser Probe (Abb. 97 c). Die Retardationsperiode ist im Vergleich zu Kurve 3 nochmals verlängert. Dies ist auch anhand des langgestreckten Absinkens der Wärmerate ersichtlich.

Die genannten Unterschiede im Lösungsverhalten von gealtertem Halbhydrat und Halbhydrat aus A III werden, wie beim Hydratationsverhalten, nach der Bildung von Alterungsdihydrat weitgehend aufgehoben.

Die Unterschiede in der Reaktionskinetik von Halbhydrat, welches mit Wasser bei der Hydratation ($\text{HH}_{\text{AIII(l)}}$) und welches mit Wasserdampf ($\text{HH}_{\text{AIII(g)}}$) während der Alterung aus Anhydrit III entstanden ist, sind im Wesentlichen thermodynamisch zu erklären. Wie Kapitel 4.2 aufzeigt, ist der Energiegewinn bei der Reaktion mit gasförmigem Wasser höher als mit flüssigem. Tabelle 34 fasst die daraus resultierenden Auswirkungen auf die einzelnen Abschnitte des Lösungsprozesses im Vergleich zu Betahalbhydrat (Halbhydrat, welches infolge Brennen aus Dihydrat entstanden ist, mit und ohne anschließende Alterung) zusammen.

Tab. 34: Unterschiede in der Reaktionskinetik von Halbhydrat, welches mit Wasser bei der Hydratation und welches mit Wasserdampf während der Alterung aus Anhydrit III entstanden ist

| Abschnitt | Lösungs- kinetik | | Halbhydrat aus Anhydrit III im Unterschied zu frisch gebranntem und gealtertem Halbhydrat | |
|-----------|-----------------------|---------------------|---|--|
| | | | bei Hydratation entstanden $\text{CaSO}_4 \text{ (III)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_{\text{fl}} = \text{HH}_{\text{AIII(l)}}$ $\Delta G_R = -8,3 \text{ kJ/mol}$ | bei Alterung entstanden $\text{CaSO}_4 \text{ (III)} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}_{\text{gasf}} = \text{HH}_{\text{AIII(g)}}$ $\Delta G_R = -12,9 \text{ kJ/mol}$ |
| I | Auflösung | | leicht vermindert | deutlich vermindert |
| II | Keimbildung | | Phase deutlich verkürzt | Phase im Vgl. zu frisch gebranntem u. gealtertem HH deutlich verkürzt im Vgl. zu ($\text{HH}_{\text{alt}} + \text{HH}_{\text{AIII}}$) gleich lang |
| III | Kristall- wachstum | vor Knick- punkt | Geschwindigkeit im Vgl. zu frisch gebranntem HH verlangsamt im Vgl. zu gealtertem HH gleich (BK_120_5_3) oder schneller (ind. Stuckgips) | Geschwindigkeit im Vgl. zu frisch gebranntem u. gealtertem HH deutlich geringer im Vgl. zu ($\text{HH}_{\text{alt}} + \text{HH}_{\text{AIII}}$) zunächst größer, insges. aber geringer |
| | | nach Knickpunkt | nach Knickpkt. gleich | nach Knickpkt. gleich |
| IV | Retardation | | gleich | sehr stark verlängert |
| V | Reaktionsende | | gleich | später |

4.5 Zusammenfassung Reaktivität

Grundsätzlich lässt sich zusammenfassen, dass Calciumsulfathalbhydrat von seiner Entstehung an bis zu seiner vollen Ausbildung, seiner darauf folgenden Aufzehrung bis hin zur vollständigen Umwandlung in Anhydrit III und seiner anschließenden Existenz als Halbhydrat aus A III, welches bei Hydratation und Alterung eine besondere Rolle einnimmt, und schließlich unter dem Einfluss einer Anhydrit II-Hülle vielfältigen, bisweilen gegenläufigen Einflüssen auf seine Reaktivität ausgesetzt ist. Dabei kommt es zu Auswirkungen auf Reaktionspotenzial und Reaktionskinetik.

Auf das Reaktionspotenzial nimmt die Kristallitgröße den auffälligsten Einfluss. Ihre Verringerung führt zum Anstieg der Reaktionswärme, ihr Wachstum zur Verminderung. Ein signifikanter Einfluss auf Lösungs- und Hydratationsgeschwindigkeit ist dagegen nicht auszumachen. Eine Ausnahme bilden die geringen Kristallitgrößen von Halbhydrat, welches mit Wasser oder Wasserdampf aus A III entstanden ist. Das Reaktionspotenzial ist mit dem der größeren Kristallite von gealtertem Betahalbhydrat vergleichbar. Dahingegen ist die Reaktionsgeschwindigkeit in charakteristischer Weise vermindert. Das mit Wasserdampf gebildete Halbhydrat weist dabei eine weitaus ausgeprägtere Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit auf. Sie äußert sich bereits in der Auflösungsgeschwindigkeit und nicht nur in der Wachstumsgeschwindigkeit, wie dies beim in Wasser entstandenen Halbhydrat der Fall ist. Beide verursachen eine Verbreiterung des Halbhydratpeaks in der DCA. Die höhere Stabilität der mit Wasserdampf gebildeten Phase wird auf den deutlich höheren Energiegewinn zurückgeführt, der thermodynamisch im Vergleich zu Wasser nachweisbar ist.

Neben der erhöhten Stabilität von Halbhydrat aus Anhydrit III, welche infolge der besonderen Transformation durch die spontane Beladung der A III-Hohlkanäle verursacht wird, wirkt sich A II, welches auf der A III-Oberfläche auskristallisiert, sowohl auf die A III- als auch die Halbhydrathydratation zunehmend diffusionshemmend aus. Löslichkeit und Lösungsgeschwindigkeit sind bei Anteilen von mehr als 15 % Anhydrit II deutlich herabgesetzt.

Ebenfalls auf die Reaktionsgeschwindigkeit wirkt sich Dihydrat aus, welches im Rahmen dieser Arbeit in Form von Restdihydrat oder Alterungsdihydrat anzutreffen ist. Ein hoher Anteil von Restdihydrat im Inneren des unzureichend entwässerten Calciumsulfatpartikels führt zu einem schnellen Umsatz des geringen Anteils abbindefähigen Materials. Die noch in der Entstehung begriffenen kleineren Halbhydratpartikel zeigen außerdem ein leicht erhöhtes Reaktionspotenzial. Die keimbildende Wirkung ist im Vergleich zu Impfkristallen so gering, dass sich auch hohe Restdihydratgehalte kaum beschleunigend auswirken.

Ähnlich gering wirksam ist Alterungsdihydrat. Der Beschleunigung wirkt außerdem die Verringerung der Hydratationsgeschwindigkeit infolge der Halbhydratstabilisierung entgegen. Bei 3 % Alterungsdihydrat ist die Verlangsamung der Reaktion, welche vor allem durch Wachstum der Halbhydratkristallite gekennzeichnet ist, noch erkennbar. Demgegenüber wirken sich bereits geringste Anteile an Alterungsdihydrat beschleunigend auf Halbhydrat aus, welches ausschließlich aus A III gebildet wird. Die transformationsbedingt träge Auflösung von HH_{AIII} wird demnach durch das Bereitstellen von Keimen und den daraus resultierenden Ionenbedarf nahezu vollständig aufgehoben. Außerdem ist eine deutliche Auswirkung auf die Hydratationsgeschwindigkeit von Anhydrit II zu verzeichnen. Damit wird auch die diffusionshemmende Schicht weitgehend unwirksam. Hohe Gehalte an unlöslichem Anhydrit II bleiben dagegen als Reaktionshemmung erhalten. Infolge der Alterung zeigt das im Inneren der A II-Schicht gebildete Halbhydrat aus A III auch bei Anwesenheit hoher Anteile von Alterungsdihydrat eine nur noch stark verminderte Reaktionsbereitschaft.

5 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit zeigt wesentliche Gründe auf, warum betahalbhydratreiche Niederbranntgipsbinder (industriell als Stuckgips bezeichnet) oft sehr unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Die Uneinheitlichkeit der in den letzten 50 Jahren veröffentlichten thermodynamischen, kinetischen und technologischen Merkmale von Calciumsulfathalhydrat kann hauptsächlich darauf zurückgeführt werden, dass bei trockenem Brand praktisch immer ein Multiphasensystem vorliegt, und der Kontakt mit Luftfeuchtigkeit weitreichende Auswirkungen infolge Alterung nach sich zieht. Unter anderem ist es keinesfalls unerheblich, wie groß der Anteil an Halbhydrat ist, welches aus dem halbhydratähnlichen, stark hygroskopischen Anhydrit III (A III) durch die Reaktion mit Luftfeuchtigkeit entsteht. Dieses Halbhydrat aus A III zeigt andere Oberflächeneigenschaften und ein Reaktionsverhalten, das von frisch gebranntem Betahalbhydrat abweicht. Darüber hinaus zeigt sich, wie weitreichend der Einfluss physiko-chemischer Oberflächenprozesse wie Adsorption und Kondensation ist. Hierdurch wird nicht nur die Oberflächenenergie der Partikel abgebaut, sondern auch eine Verminderung der Hydratationswärme verursacht. Somit wirken sich physikalische Vorgänge thermodynamisch aus.

Daher werden für die vorgestellten Untersuchungen gezielt Multiphasengipsbinder durch Variation trockener Brennbedingungen hergestellt und erstmals die CaSO_4 -Phasen Anhydrit III (A III), Halbhydrat (HH) und Anhydrit II (A II) jeweils innerhalb dieses Systems analysiert. Die Alterung wird durch Lagerung bei definierten Luftfeuchtigkeiten realisiert, welche entweder eine Dihydratbildung ermöglichen (98 % rel. LF) oder diese ausschließen (66 % rel. LF).

Es wird festgestellt, dass einwirkende und resultierende Parameter einer Alterung äußerst komplex zusammenwirken. Die dominierenden Bindemittleigenschaften Abbindeverhalten und Wasseranspruch verändern sich durch eine Alterung maßgeblich sowohl aufgrund der Phasenumwandlungen als auch infolge der Veränderungen der Kristallite. Ebenso einflussreich ist die Veränderung der Oberflächencharakteristik.

Die Auswirkung der Alterung auf die Reaktivität geht deutlich über den Abbau von Anhydrit III, die Dezimierung von abbindefähigem Material und die beschleunigende Wirkung von Alterungsdihydrat hinaus. Das Wachstum der Kristallite von Halbhydrat und die Verringerung der inneren Energie sowie die energetisch günstige spontane Beladung der Kristallgitterkanäle kleinster Anhydrit III-Kristallite mit dampfförmigem Wasser müssen als maßgebliche Ursachen für die Abnahme der Reaktivität infolge der Alterung herausgestellt werden. Die Abnahme der spezifischen Oberfläche und der Oberflächenenergie wirken sich außerdem auf den Lösungs- und den Hydratationsprozess aus. Die lösungshemmende Wirkung von Anhydrit II auf ehemals Anhydrit III-haltigen Bindemitteln wird infolge der alterungsbedingten Dihydratbildung aufgehoben bzw. vermindert. Dies ist im Hinblick auf die Reaktionskinetik ebenfalls kennzeichnend. Obgleich Dihydrat für seinen Beschleunigungseffekt bekannt ist, entfaltet Alterungsdihydrat infolge seiner besonderen Ausbildung in einer wenige Moleküllagen umfassenden Wasserschicht nur eine äußerst geringe keimbildende Wirkung.

Eine wesentliche Erkenntnis aus den Untersuchungen zum Feuchteaufnahmeverhalten betrifft den Bindungscharakter des Überstöchiometrischen Wassers. Diesbezüglich ist eine rein physikalische Bindung nachweisbar. Das in der Arbeit als stärker adsorptiv gebunden bezeichnete Wasser kommt neben der Freien Feuchte ausschließlich bei Anwesenheit von Halbhydrat vor. Dieser Zusammenhang wird erstmalig hergestellt und mit Hilfe der kristallchemisch bedingten höheren Oberflächenenergie von Halbhydrat erklärt.

Im Einzelnen sind folgende Erkenntnisse bezüglich der Alterung von Calciumsulfatphasen bzw. der physiko-chemisch bedingten Feuchtaufnahme und ihr Einfluss auf die Reaktivität hervorzuheben:

Wichtige Ergebnisse zur Feuchtaufnahme

- Die Feuchtaufnahme folgt einer Hierarchie. Sie wird nacheinander verursacht durch:
 - vollständige Umwandlung von Anhydrit III in Halbhydrat (Geschwindigkeit der Umwandlung abhängig von relativer Luftfeuchtigkeit und dem Anteil an diffusionshemmendem Anhydrit II)
 - Adsorption (linear veränderliche physikalische Bindungskraft (Van-der-Waal), die abhängig vom Abstand zur Partikeloberfläche, vom Porenradius und der Art der Calciumsulfatphase ist)
 - Kondensation (Oberflächen- und Kapillarkondensation; erst nach Absättigung der Oberflächenenergie liegt adsorbiertes Wasser in flüssiger Form vor → Voraussetzung für alterungsbedingte Dihydratbildung)
 - Bildung von Alterungsdihydrat durch Hydratation von Halbhydrat und A II mit flüssigem Kondensat
- Rein physikalische Bindung des Überstöchiometrischen Wassers:
 - Nachweis durch DSC¹⁾ (Adsorptionsenthalpie = Desorptionsenthalpie)
 - Freie Feuchte (Desorption bei 40 °C) nahezu linear von BET-Oberfläche abhängig
 - stärker adsorptiv gebundenes Wasser (Desorption > 40 °C) nur bei Anwesenheit von Halbhydrat, dessen größere Bindungskraft durch kristallchemisch bedingte höhere Oberflächenenergie (Säure-Base-Faktoren mittels IGC²⁾) erklärbar ist
- Die Menge an adsorbiertem Wasser ist höher bei:

EINFLUSS
abnehmend
↓

 - zunehmender relativer Luftfeuchtigkeit
 - Halbhydrat gegenüber Anhydrit II (steigende dispersive Oberflächenenergie)
 - zunehmender BET-Oberfläche
 - höherer Mahlenergie (Zunahme Oberflächendefekte, elektrostatische Aufladung)
- Kein konstantes Verhältnis von Freier Feuchte, stärker adsorptiv gebundenem Wasser und flüssigem Kapillarwasser infolge permanenter oberflächenenergetischer Veränderung und eventueller Bildung von Alterungsdihydrat. Vormalis Freie Feuchte kann bei Kondensation für Phasenumwandlungen zur Verfügung stehen.
- Verringerung des Wasseranspruchs infolge Alterung durch:
 - Umwandlung von A III in Halbhydrat und
 - veränderte Benetzungseigenschaften der Partikel (Verringerung Kornzerfall [1], BET-Oberfläche³ und Oberflächenenergie).

¹⁾ DSC: Differenzial-Scanning-Kalorimetrie, dynamische Methode der Bestimmung von Reaktionswärmemengen und Wärmekapazitäten mittels Calvet-Kalorimeter

²⁾ IGC: Inverse Gas-Chromatographie, Methode zur Ermittlung von Oberflächenenergien mittels Messung der Retentionszeiten bekannter Gase an der Messprobe in einem Gas-Chromatographen

³⁾ BET-Messung mittels Stickstoffadsorption durch Oberflächenenergie beeinflusst. Daher anfänglich starke Abnahme der BET-Messwerte infolge von Wasserdampfadsorption und nicht, wie ursprünglich angenommen, oberflächigem Dihydrat.

Kein Einfluss der adsorbierten Feuchte selbst auf Wasseranspruch und Abbindeverhalten.

- Anhydrit II auf der Partikeloberfläche beeinflusst die Wasserdampfaufnahme. Mit zunehmender A II-Menge:
 - nimmt die Affinität zur Wasserdampfadsorption trotz vergrößerter Oberfläche ab.
 - ist die physikalische Bindungskraft geringer.
 - nimmt die Menge an Freier Feuchte ab.

Wichtige Ergebnisse zur Reaktivität

- „Betahalbhydrate“ sind nun konkreter mittels ihrer Transformationsunterschiede differenzierbar mit deutlichen Unterschieden in Alterungsverhalten und Reaktivität:

1. Entstehung erster Halbhydratkristallite → 2. Wachstum der Kristallite bis zur vollen Ausbildung von Halbhydrat → 3. Aufzehrung der Kristallite bis zur vollständigen Umwandlung in Anhydrit III → 4. Existenz als Halbhydrat aus A III → 5. Halbhydrat aus A III mit Anhydrit II-Hülle

- Folgende Halbhydrate der Beta-Form unterschiedlicher Entstehung (Transformation) zeigen charakteristische Merkmale und werden erstmalig separat betrachtet::

Betahalbhydrat, das durch Dehydratation aus Dihydrat entsteht (HH_{DH}), dessen gealterte Form (HH_{alt}) sowie Halbhydrat, das infolge der Reaktion von Anhydrit III mit Wasserdampf ($HH_{AIII(g)}$) bzw. mit Wasser ($HH_{AIII(l)}$) gebildet wird:

- Unterschiede der Hydratationswärmemengen von **Halbhydrat aus Dihydrat** (HH_{DH} und HH_{alt}) primär auf die Kristallitgröße (mittels XRD⁴) bestimmt) zurückzuführen, die zunächst mit steigendem Halbhydratanteil zu- und dann infolge Aufzehrung bei Bildung von Anhydrit III wieder abnimmt.
- Stabilisierung der Halbhydratkristallite infolge Alterung durch Wachstum der Kristallite und Abbau von Gitterstörungen (micro-strain-Wert sinkt). Dadurch geringere Lösungs- und Hydratationsgeschwindigkeit und verminderte Hydratationswärme von **gealtertem Halbhydrat** (HH_{alt}) gegenüber frisch gebranntem HH_{DH} .
- Unterschied von **Halbhydrat aus Anhydrit III** ($HH_{AIII(g)}$) zu Halbhydrat aus Dihydrat infolge hohen Stabilitätsgewinns bei der Reaktion von Anhydrit III mit dampfförmigem Wasser sowie Anwesenheit bereits geringer Mengen an Anhydrit II (A IIs). Beides verlangsamt die Hydratationsgeschwindigkeit. Der verzögernde und verlangsamende Einfluss von $HH_{AIII(g)}$ nimmt bei Vorhandensein beider Halbhydrate ($HH_{alt} + HH_{AIII(g)}$) mit steigendem Gehalt zu. (Reaktiveres gealtertes Halbhydrat (HH_{alt}) löst sich bevorzugt. $HH_{AIII(g)}$ reagiert später).

Die Hydratationswärmemengen von $HH_{AIII(g)}$ und HH_{alt} sind vergleichbar.

- Das mit Wasserdampf entstandene Halbhydrat aus A III ($HH_{AIII(g)}$) zeigt gegenüber Halbhydrat, das mit flüssigem Wasser aus Anhydrit III gebildet wird ($HH_{AIII(l)}$), eine verminderte Löslichkeit und Auflösungsgeschwindigkeit. Unterschiede sind im Wesentlichen thermodynamisch (Energiegewinn) zu erklären.

⁴ XRD: X-Ray-Diffraction (Röntgendiffraktometrie), Methode zur Bestimmung kristalliner Mineralphasen, quantitative Auswertung und Berechnung von Kristallitgrößen und micro strain mittels Rietveld-Programm BGMNwin Bergmann

- A II verursacht Diffusionshemmung an A III-Oberfläche (= Partikeloberfläche). Dadurch Minderung der Lösungs- und Hydratationsgeschwindigkeit von A III und HH_{AIII} , außerdem verringerte Löslichkeit von HH_{AIII} . Diffusionshemmung nimmt mit steigender Temperaturbeanspruchung und damit steigendem A II-Gehalt bei sinkender A II-Reaktivität (Lösungshemmung \uparrow , Kristallitgröße \uparrow und micro-strain-Wert \downarrow) zu.

Diffusionshemmung bereits durch geringe Anteile an Alterungsdihydrat deutlich gemindert bzw. aufgehoben.

- Beschleunigungswirkung von Alterungsdihydrat gering:
 - Beschleunigung unterliegt häufig gegenüber Stabilisierung von gealtertem Halbhydrat (HH_{alt}).
 - Bei genügend Alterungsdihydrat beginnt die Hauptreaktion von HH_{alt} früher durch Kristallisationskeime, aber das Kristallwachstum ist durch Ausheilung von Halbhydrat nachhaltig verlangsamt.
 - Durch die keimbildende Wirkung von Dihydrat wird die ausgeprägte Keimbildungsphase von Halbhydrat aus A III aufgehoben und die Hydratationsreaktion von HH_{AIII} intensiviert.

Schlussfolgerung

Eine definierte künstliche Alterung ist in jedem Fall zielführend, da frisch hergestellte Calciumsulfatbindemittel bei Kontakt mit Luftfeuchtigkeit einer sofortigen und zügig voranschreitenden Eigenschaftsänderung infolge der Alterung unterworfen sind. Dabei sollte sichergestellt werden, dass Anhydrit III vollständig abgebaut und kein Dihydrat gebildet wird. Es eignen sich bereits geringe relative Luftfeuchtigkeiten. Während der Feuchtebeaufschlagung ist entweder eine sehr geringe Schichtdicke (beispielsweise auf einem Förderband) oder eine gute Durchmischung des Haufwerkes zu gewährleisten.

Anhand der gewonnenen Ergebnisse erscheint ein Anhydrit III-reicher Binder für eine künstliche Alterung innerhalb des industriellen Herstellungsprozesses geeignet, da eine Dihydratbildung unwahrscheinlich ist. Dagegen kann ein schonend gebranntes Betahalbhydrat, welches kaum Anhydrit III enthält und durch eine moderate BET-Oberfläche gekennzeichnet ist, aufgrund der schnellen Absättigung der Oberflächenenergie früh beginnen, sich in Alterungsdihydrat umzuwandeln. Andererseits führt die größere spezifische Oberfläche eines vollständig aus Anhydrit III entstandenen Halbhydrates in erhöhtem Maße zu einer Dihydratbildung, sobald eine Absättigung durch Wasserdampfadsorption erreicht wird. Dazu kommt es, obwohl es im Hinblick auf seine Reaktionsgeschwindigkeit wesentlich stabiler als das zuvor genannte Betahalbhydrat ist. Die Ursache liegt in der deutlich höheren Partikelporosität im überwiegend kapillaren Bereich.

Aus diesen Gründen sind Calciumsulfatbindemittel immer unter Luftabschluss aufzubewahren. Durch eine zeitlich begrenzte, unter definierten Bedingungen durchgeführte künstliche Alterung kann eine Stabilisierung des frisch gebrannten Materials erzielt werden. Sie bewirkt jedoch lediglich eine Verlangsamung des Alterungsfortschritts. Jeder weitere Kontakt mit Luftfeuchtigkeit führt unweigerlich zu einer voranschreitenden Alterung und Änderungen der Produktqualität.

6 Literaturverzeichnis

- [1] Abdussaljamov, B. A.: Untersuchungen zur hygro-mechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat, Diss., FIB BUW, Weimar 2003
- [2] Abdussaljamov, B.; Hummel, H.-U.; Stark, J.; Fischer, H.-B.: Zur Kornstabilität von Stuckgips, 15. ibausil, Weimar 2003, Bd. 1, S. 0221-0230
- [3] Abriel, W.; Nesper, R.: Bestimmung der Kristallstruktur von $\text{CaSO}_4(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ mit Röntgenbeugungsmethoden und mit Potentialprofil-Rechnungen, Zeitschrift für Kristallographie 205 (1993), S. 99-113
- [4] Abriel, W., Reisdorf, K., Pannetier, J.: Dehydration reactions of gypsum: A. Neutron an x-ray diffraction study, Journal of solid state chemistry 85 (1990), S. 23 – 30
- [5] Adamson, A. W.; Gast, A. P.: Physical Chemistry of Surfaces, Wiley-VCH Verl. Weinheim, Berlin, NY, Toronto 1997
- [6] Adolphs, J.; Setzer, M. J.: A Model to describe adsorption isotherms, J. Colloid Interface Sci. 180 (1996), pp. 70-76
- [7] Adolphs, J.: Charakterisierung von Oberflächeneigenschaften an Zementstein mit Hilfe der Inversen Gaschromatographie, GDCH, 2005
- [8] Adolphs, J., Setzer, M. J.: Einfluß der Feuchte auf die Mesoporenstruktur von Zementstein, GDCh-Monographie Band 11, Bauchemie-Tagung München 1997, S.178 -180 (1998)
- [9] Adolphs, J.: Excess surface work—A modelless way of getting surface energies and specific surface areas directly from sorption isotherms, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 13, pp. 5645-5649
- [10] Adolphs, J.: Modeling of Gas Adsorption at Porous and Dispersed Surfaces, Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Marcel Dekker Inc. 2002, p. 3472
- [11] Adolphs, J.: The role of Nanopores in Concrete, Rilem Proceedings PRO 24 'Frost Resistance of Concrete', Proceedings of the International RILEM Workshop, Ed. By Setzer, M. J.; Auberg, R.; Keck, H.-J., RILEM Publikations S.A.R.L.
- [12] Allmann, R. et al.: Das Verhalten von Bassanit bei Variation des äußeren Wasserdampfpartialdruckes, Europ. J. Min. (1994)
- [13] Alsfasser, R.; Janiak, C.; Klapötke, T. M.; Meyer, H. J.: Moderne anorganische Chemie, Hrsg. Riedel, E., Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, 3. Aufl., 2007
- [14] Amathieu, L., Boistelle R.: Auswirkungen auf die Kinetik der Hydratation, auf die Kristalltextur und die mechanischen Eigenschaften. Chemie Ingenieur Technik (1987), S. 858-860
- [15] Arbeitskreis „Phasenanalyse“ der Forschungsvereinigung der Gipsindustrie e.V., Darmstadt: Phasenanalyse von Gips, Teil I: Naturgips, ZKG 42 (1989) 5, S.244-246
- [16] Atkins, P. W.: Kurzlehrbuch Physikalische Chemie, Wiley-VCH-Verlag, Weinheim 2001
- [17] Ausborn, J.: Hydratations-, Adsorptions- und Lösungsvorgänge im System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ unter besonderer Berücksichtigung der Branntgips-Alterung, Diss., Sektion Baustoffverfahrenstechnik der HAB Weimar, Weimar 1969
- [18] Autorenkollektiv: Der Baustoff Gips, 1. Aufl., Institut für Baustoffe der Bauakademie der DDR, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1978
- [19] Babuškin, V. I.; Matveev, G.M., Mčedlov-Petrosjan, O. P.: Thermodynamik der Silikate, VEB Verlag für Bauwesen, Berlin 1965
- [20] Babuškin, V. I.; Matveev, G.M., Mčedlov-Petrosjan, O. P.: Termodynamika Silikato, M., Stroiisdat, (1986)
- [21] Bachiorrini, A.; Negro, A.; Murat, M.: Untersuchung der Umwandlung von Anhydrit III in Anhydrit II mittels der Differenzthermoanalyse und der Röntgenbeugung, TIZ 99 (1975), S. 254-261
- [22] Baetzner, S.: Zur Wahl der Gips-Elementarzelle, ZKG internat. 58 (2005) 2, S. 74-80
- [23] Ball, M. C.: A discussion of the paper "the dehydration kinetics of calcium sulphate dihydrate, influence of the gaseous atmosphere and the temperature" by J.J. Gardet, B. Guilhot and M. Soustelle, Cem. Concr. Res. 7 (1977) 3, pp. 351-352
- [24] Ball, M. C.; Norwood, L. S.: Studies in the system $\text{CaSO}_4\text{+H}_2\text{O}$. Part 4.—Rehydration of hexagonal CaSO_4 , J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (1973) 69, pp. 169-175
- [25] Ball, M. C.; Norwood, L. S.: Studies in the system $\text{CaSO}_4\text{+H}_2\text{O}$. Part 5 – Surface area and porosity changes in the dehydration of calcium sulphate dihydrate, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 (1977) 73, pp. 932-941

- [26] Ball, M. C.; Norwood, L. S.: Studies in the system $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Part 6. –Surface chemistry and porosity of the CaSO_4 hemihydrates, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* (1978) 74, pp. 1477-1487
- [27] Ballirano, P.; Maras, A.; Meloni, S.; Caminiti, R.: The monoclinic I2 structure of bassanite, calcium sulphate hemihydrate, *European Journal of Mineralogy* 13 (2001), pp. 985-993
- [28] Ballirano, P.; Melis, E.: Thermal behaviour of γ -anhydrite CaSO_4 , *Phys Chem Minerals* 36 (2009): pp. 319–327
- [29] Ballirano, P.; Melis, E.: Thermal behaviour of γ -anhydrite CaSO_4 to 1,263 K, *Phys Chem Minerals* 34 (2007): pp. 699–704
- [30] Basalla, A.: Ein adiabatisches Kalorimeter zur Bestimmung der Waermeentwicklung im Beton, *ZKG* 15 (1962) 3, S. 136-140
- [31] Benson, S. W., Cruickshank, F. R., Golden, D. M., Haugen, G. R., O'Neal, H. E., Rodgers, A.S., Shaw, R., Walsh, R., Additivity Rules for the Estimation of Thermochemical Properties, *Chem. Rev.* 69 (1969), pp. 279-324
- [32] Berninger, A.-M.: Quantitative Analyse von Calciumsulfat und seinen Hydraten mithilfe der Rietveldmethode, Thesis, *Wiss. Z. BUW* (2001) 5/6, S. 150-157
- [33] Bezou, C.; Nonat, A.; Mutin, J.-C.: Investigation of the Crystal Structure of γ - CaSO_4 , $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$, and $\cdot \text{CaSO}_4 \cdot 0,6 \text{ H}_2\text{O}$ by Powder Diffraction Methods, *Journal of Solid State Chemistry*, 117 (1995), S. 165-176
- [34] Bocquet, L.; Charlaix, M.; Ciliberto, S.; Crassous, J.: Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation, *Nature* 396 (1998) 24, pp. 735-737
- [35] Bohnet, M.: Mechanische Verfahrenstechnik, Wiley VCH, Weinheim 2004
- [36] Boisvert, J.-P., Domenech, M., Foisys, A., Persello, J., Mutin, J.: Hydration of calcium sulfate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{ H}_2\text{O}$) into gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). The influence of the sodium poly(acrylate)/surface interaction and molecular weight. *Journal of Crystal Growth* 220 (2000), 579-591
- [37] Boros, M.; Juhasz, Z.: Wasseraufnahme des Gipses aus der Luftfeuchtigkeit, *ZKG* 5 (1973), S. 232-233
- [38] Bosbach, D.; Hochella, F.M.: Gypsum growth in the presence of growth inhibitors: a scanning force microscopy study. *Chemical Geology*. 132 (1996), S. 227-236
- [39] Bosbach, D., Junta-Rosso, J. L., Becker, U., Hochella, M. F.: Gypsum growth in the presence of background electrolytes studied by Scanning Force Microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60 (1996) 17, S. 3295-3304
- [40] Brand, F., Bosbach D.: Bassanite ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) dissolution and gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) precipitation in the presence of cellulose ethers. *Journal of Crystal Growth* 233 (2001), S. 837-845
- [41] Bräu, M.; Weiss, H.: Wie viel Wasser enthält gebrannter Gips?, *Angewandte Chemie* 121 (2009) 19, S. 3572-3576
- [42] Brehm, B.; Eland, J. H. D.; Frey, R.; Küstler, A.: Predissociation of SO_2^+ Ions studied by Photoelectron-Photoion Coincidence Spectroscopy, *Internat. J. Mass Spectr. Ion Phys.* 12 (1973), pp.197-211
- [43] Brovchenko, I.; Geiger, A.; Oleinikova, A.; Paschek, D.: Phase coexistence and dynamic properties of water in nanopores, *Eur. Phys. J. E* (2003) 12; S. 69-76
- [44] Brunauer, S.: The Adsorption of Gases and Vapours, Oxford University Press, Oxford (1945)
- [45] Bundesverband der Gipsindustrie e.V.: Gips Datenbuch, Darmstadt 2006
- [46] Butt, H.-J., Kappl, M.: Normal capillary forces, *Advances in Colloid and Interface Science* 146 (2009) 1-2, pp. 48-60
- [47] Chang, L. L. Y.; Howie, R. A.; Zussman, J.: Rock-Forming Minerals, Non-Silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides; Geological Society, Bath/ UK 1998
- [48] Chan, T. K.-C.: Calcium Sulphate Hemihydrate -Effect of Humidity in Storage, thesis of Master of Philosophie, Dental Materials Science, University of Hong Kong, Hong Kong 1999
- [49] Chan, T. K.-C.; Darvell, B. W.: Effect of storage conditions on calcium sulphate hemihydrate-containing products, *Dental Materials* 17 (2001), pp. 134-141
- [50] Chang, L. L. Y.; Howie, R. A.; Zussman, J.: Rock-Forming Minerals, Non-Silicates: Sulphates, Carbonates, Phosphates, Halides; Geological Society, Bath/ UK 1998
- [51] Churaev, N. V.; Setzer, M. J.; Adolphs, J.: Influence of surface wettability on adsorption isotherms of water vapor, *J. Colloid Interface Sci.* 197 (1998), pp. 327-333

- [52] Churaev, N. V.; Adolphs, J.: The influence of wetting films on capillary condensation in model capillary-porous bodies, *Colloid Journal* 62 (2000) 4, pp. 495-498
- [53] Clint, J. H.; Wicks, A. C.: Adhesion under water: surface energy considerations, *Internat. J. Adhesion and Adhesives* 21 (2001) 4, pp. 267-273
- [54] D'Ans, J.; Lax, E.: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Physikalisch-chemische Daten, Bd. 1-3, 4. Aufl. Springer-Verlag 1992
- [55] Dahme, U.; Setzer, M. J.: Influence of Surface Properties on Germ Formation, *Rilem Proceedings PRO 24 'Frost Resistance of Concrete'*, Proc. Internat. RILEM Workshop, Essen 2002, pp. 53-61
- [56] Daimon, M. et al.: On the Hydration Mechanism of Calcium Sulfate Hemihydrate, *Yogyo Kyokai Shi* 78 (1970) 8, pp. 277-282
- [57] Derjaguin, B. V.; Churaev, N. V.; Muller, V. M.: *Surface Forces*, Consultants Bureau, NY and London 1987
- [58] Dörfler, H.-D.: *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 2002
- [59] Eckler, H.-O.: Untersuchungen zur Bildung von Plastern aus Gips der Rottleberoder Lagerstätte und zur Hydratation der thermisch behandelten Gipse, Diss., HAB Weimar, Weimar 1970
- [60] Eipeltauer, E.: Aufbereitung und Überführung des Rohgipssteines in seine verschiedenen Halbhydratplasterformen, *ZKG* 11 (1958), S. 264-272; S. 304-316
- [61] Eipeltauer, E.: Topochemische Hydratationsvorgänge beim Abbinden von Gips, *ZKG* 16 (1963) 1
- [62] Eipeltauer, E.; Banik, G.: Adsorbiertes Wasser und außergewöhnliche Hydrate in Gipsplastern und dadurch bedingte Fehler in Phasenanalysen, *TIZ* 99 (1975) 10, S. 246-261
- [63] El Hajjouji, A. E.; Murat, M.: Strength development and hydrate formation rate, investigation on anhydrite binders, *Cem. Concr. Res.* 17 (1987), pp. 814-822
- [64] Feldmann, R.F.: Use of compacts to study the sorption characteristics of powdered plaster of Paris, *J. Appl. Chem.* 13 (1963) 4, S. 158-167
- [65] Fietsch, G.; Ramdohr, H.: Anwendung der differentialekalorimetrischen Analyse (DCA) zur Charakterisierung von Gipsbindemitteln, *Silikatechnik* (1991) 42, S. 328-333
- [66] Finot, E.; Lesniewska, E.; Goudonnet, J.-P.; Mutin, J.-C.; Domenech, M.; Kadi, A. A.: Correlation surface forces with surface reactivity of gypsum crystals by atomic force microscopy. Comparison with rheological properties of plaster, *Solid State Ionics* 141-142 (2001), pp. 39-46
- [67] Fischer, H.-B.: Bestimmung des Haftverbundes und der Feuchtebewegung im System 'Gipsputz / (Haftbrücke) / zementgebundene Platte', Weimar, 2003, 15. ibausil, Bd. 2, S. 1183 – 1204
- [68] Fischer, H.-B.; Krivenko, P.V.; Sanitsky, M.: Zum 'Altern' von Gipsbindemitteln, 15. ibausil Weimar 2003., Bd. 2, S. 1127-1138
- [69] Fischer, H.-B.; Müller, M.; Nowak, S.: Calciumsulfate und Luftfeuchtigkeit (Calcium sulfates and air humidity), *ZKG Internat.* 60 (2007) 2, S. 48-54
- [70] Fischer, H.-B.; Nowak, S.; Müller, M.: Alterung von Calciumsulfaten, 16. ibausil, Bd. 1, Weimar 2006, S. 0717-0732
- [71] Fischer, H.-B.; Nowak, S.; Müller, M.; Hartmann, M.; Pflug, Chr.: Calciumsulfatbindemittel und ihr Reaktionsvermögen, 17. ibausil, Bd. 1, Weimar, 2009, S. 0393-0406
- [72] Fischer H.-B.; Sopow, W.; Nowak, S.; Uscherow-Marschak A.: Die Alterung von Gipsbindemitteln: Thermokinetische und thermodynamische Aspekte, 17. ibausil, Bd. 1, Weimar 2009, S. 0697-0701
- [73] Фишер, Х.-Б., Новак, С., Острадецкий, И.: Влагопоглощающая способность альфа- и бетаформ полугидратов сульфата кальция (Feuchteaufnahme-fähigkeit von Alpha- und Betacalciumsulfathalbhydrat), Гипс, его исследование и применение, Kraskovo, 2005, S. 83-89
- [74] Фишер, Х.-Б., Новак, С., Острадецкий, И.: Низкообоженные полугидраты сульфата кальция и их влагопоглощение (Niederbranntgipsbinder und ihre Feuchteaufnahme), Цемент и его применение (Zement und seine Anwendung), (2005) 5, S. 39 – 42
- [75] Фишер Х.-Б.: «Старение» α - и β -модификации полугидратов сульфата кальция («Alterung» der α - und β -Modifikationen des Calciumsulfathalbhydrates), Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения (материалы десятих академических чтений ПААЧ), Kasan 2006, S. 404 – 405

- [76] Fischer, H.-B.; Stark, U.: Ermittlung des Kornzerfalls von Stuckgips mittels Korngrößenanalyse, Thesis, 47 (2001) 5/6, S. 172-179
- [77] Fischer, H.-B.; Stark, U.; Nowak, S.: Beton als Untergrund für Gipsputz, Betonwerk + Fertigteiltechnik 71 (2005) 4 S. 52-59
- [78] Fischer, K. W.: Eignung der Hydratationsthermokurven zur Beurteilung von Halbhydratplastern, Silikattechn. 14 (1963), S. 26-33
- [79] Follner, S.; Wolter, A.; Preusser, A.; Indris, S.; Silber, C.; Follner, H.: The Setting Behaviour of α - and β -CaSO₄ · 0,5 H₂O as a Function of Crystal Structure and Morphology, Cryst. Res. Technol. 37 (2002) 10, pp. 1075 – 1087
- [80] Follner, S.; Wolter, A.; Helming, K.; Silber, C.; Bartels, H.; Follner, H.: On the real structure of gypsum crystals, 37 (2002) Cryst. Res. Technol., pp. 207-218
- [81] Freyer, D.; Voigt, W.: Can Mixtures of α - and β -hemihydrates be quantified by means of thermoanalysis?, ZKG internat. 3 (2009) 62, S. 47-53
- [82] Freyer, D.; Voigt, W.: Crystallization and Phase Stability of CaSO₄ and CaSO₄ - Based Salts, Monatshefte für Chemie 134 (2003), pp. 693–719
- [83] Frik, M.; Kuzel, H.-J.: Röntgenographische und thermoanalytische Untersuchungen an Calciumsulfat-Halbhydrat, Fortschr. Mineral., Beiheft 1, 60 (1982), S.79-80
- [84] Garfias, F. J.: Structure of water surfaces, J. Theoretic. Computat. Chem., 6 (2007) 4, pp. 845-860
- [85] Gerhard, H.: Messung des Temperatur- und Zeitverlaufs zur Bewertung des Gipshydratationsverhaltens, Tonind.-Ztg. 101 (1977) 2; S. 43-48
- [86] Goto, M.; Kikuchi, T.; Ridge, M. J.: Observations of the reaction between Calcium Sulphate Hemihydrate and Deuterium Oxide, Aust. J. Chem. (1969) 22, pp. 641-642
- [87] Gottfried, J. M.; Schmidt, K. J.; Schroeder, S. L. M.; Christmann, K.: Adsorption von Methanol und Wasser auf Au(110)-(1x2), Vortrag, DPG-Tagung 2001
- [88] Gregg, S.J.; Sing, K. S. W.: Adsorption, surface area and porosity, 2ed, Academic Press, London 1982
- [89] Gutmann, V.: The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction, Plenum Press, New York, 1978
- [90] Hartell, A. D.: Successful On-line Infrared Phase Analysis of Plaster at the Calciner, Global Gypsum Conference, Prag 2005
- [91] Хартманн, М.; Лёмер, К.; Новак, С.; Фишер, Х.-Б.; Макарова, И.; Яковлев, Г.: Кондуктометрические исследования высокообоженных вяжущих на основе сульфата кальция (Konduktometrische Untersuchungen von hochgebrannten Calciumsulfatbindemitteln), Проблемы и достижения строительного комплекса, Izhevsk 2008, S. 192-195
- [92] Haubert, P.; Krönert, W.: Untersuchungen zu den ersten Stadien des Abbindens von Gips, TIZ 101 (1977) 2, S. 28-32
- [93] Haupt, E.: Anleitung zum Praktikum Silikatchemie, Grundlagen der Kalorimetrie, HAB Weimar 1975
- [94] Heins, H.: Ionenmengen und Ionenbeweglichkeiten in den Nanometerporen von Aktivkohle, Uni HH - FB Chemie, Diss. 1999
- [95] Heinze, G.: Handbuch der Agglomerationstechnik, Wiley-VCH, Weinheim 2000
- [96] Hemminger, W. F.; Cammenga, H. K.: Methoden der Thermischen Analyse, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo 1989
- [97] Hemminger, W.; Höhne, G.: Grundlagen der Kalorimetrie, Verlag Chemie, Weinheim 1979
- [98] Hilbig, G.: Kapillarer Flüssigkeitstransport in porösen Baustoffen, Anleitung zum Baustoffpraktikum, Versuch 11, Kopie, Bauhaus-Univ. Weimar, F. A. Finger-Institut für Baustoffkunde, Weimar 1994
- [99] Huheey, J.; Keiter, E.; Keiter, R.: Anorganische Chemie, Prinzipien von Struktur und Reaktivität, de Gruyter, Berlin 2003
- [100] Hummel, H.-U.; Abdussalamov, B.; Fischer, H.-B.; Stark, J.: Untersuchungen zur hygromechanischen Stabilität von kristallinem Calciumsulfat-Halbhydrat, 14. ibausil, Bd. 1, Weimar 2000, S. 0067-0088
- [101] Hüniger, K.-J.: Bildung und Eigenschaften von Gipsfasern, Diss., HAB Weimar, Weimar 1988
- [102] Ihlow, M.: Beitrag zur Absorption in flüssigkeitsbedühten Wirbelschichten, Diss., Otto-von-Guericke-Universität, Magdeburg 2003
- [103] Israel, D.: Untersuchungen zum Einfluß ausgewählter Parameter auf die Umwandlung von Anhydrit in Gips, Diss., TU BA Freiberg, Freiberg 1994

- [104] Israelachvili, J. N.: Intermolecular and surface forces, Academic Press 2006
- [105] ISO/CD 9277, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption using the BET method. ISO Geneva 2006
- [106] IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry): Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts, IUPAC Recommendations 2001, Pure and Applied Chemistry 73 (2001) 2, pp. 381-394
- [107] Jeandot, G.; Barriac, P.: Das Abbinden von Gips: Zusammenhänge zwischen kontinuierlichen Prüfmethode und der diskontinuierlichen Prüfung durch Glühverlust und DTA, Tonind.-Ztg. 101 (1977) 2, S. 25-28
- [108] Jeffrey, G. A.: An Introduction to Hydrogen Bonding, Oxford University Press, 1997
- [109] Jordan, G.; Astilleros, J. M.: In situ HAFM study of the thermal dehydration on gypsum (010) surfaces, American Mineralogist 91 (2006) 4, pp. 619-627
- [110] Kelley, K. K.; Southard, J. C.; Anderson, C.T.: Thermodynamic Properties of Gypsum and its Dehydration Products, Technical Paper Nr. 625, Bureau of Mines, Berkeley, Calif., Washington 1941
- [111] Kemp, P. H.: Calciumcarbonat- und Gipsneubildungen in kapillar-porösen Medien unter simulierten Sebkha-ähnlichen Bedingungen in der Klimakammer, Berlin Reimer 1986
- [112] Kleeberg, R.: Table of structures, Download Structures, BGMN-website <http://www.bgm.de/download-structures.html> (Stand: 17.11.2000)
- [113] Köhnke, K.: Mechanochemie von Zementrohmehl und Rohmehlkomponenten, Diss., BA Freiberg 1971
- [114] Krieschner, H.; Koppelhuber, B.: Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode, 5. Aufl., Vieweg-Verl., Braunschweig 1994
- [115] Kryvenko, P. V.; Sopov, V. P.; Usherov-Marshak, A. W.: Report „Complex Calorimetric Analysis of the gypsum Binders“, Untersuchungsbericht zu DFG-Forschungsprojekt „Nanostrukturelle Feuchtaufnahme von Calciumsulfatphasen“, Charkow, Kiev 2007
- [116] Kuntze, R. A.: Effect of Water Vapor in the Formation of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ Modifications, Canadian Journal of Chemistry, 43 (1965), pp. 2522-2529
- [117] Kurpiers, P.: Untersuchungen zur Entwässerung von Gips bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken, Diss., Techn. Univ. Clausthal 1970
- [118] Kuzel, H.-J.: Hydratationswärmen von α -Calciumsulfaten, Neues Jahrbuch Miner. Abh. 156 (1987) 2, S. 155-174
- [119] Kuzel, H.-J.; Hauner, M.: Chemische und kristallographische Eigenschaften von Calciumsulfat-Halbhydrat und Anhydrit III, ZKG 40 (1987) 12, S. 628-632
- [120] Lasys, A.: Untersuchungen zum Bindungscharakter von Wassermolekülen im Calciumsulfathalbhydrat der NMR- und IR-Spektroskopie, TIZ Fachberichte 107 (1983) 7, S. 470-475
- [121] Latscha, H. P.; Klein, H. A.; Mutz, M.: Allgemeine Chemie, Chemie-Basiswissen I, Springer-Verl. Heidelberg, London, NY 2011, 10. Aufl.
- [122] Lehmann, H.; Holland, H.: Die Umwandlungsvorgänge beim Erhitzen von Calciumsulfat-Dihydrat und seinen Entwässerungsprodukten, TIZ 90 (1966) 1, S. 2-20
- [123] Lehmann, H.; Mathiak, H.; Kurpiers, P.: DKG-Forschungsbericht, Untersuchungen über Alterungsvorgänge an frisch gebranntem Gips, Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft 50 (1973) Nr. 6, S. 201-203
- [124] Lehmann, H.; Mathiak, H.; Kurpiers, P.: Ein Beitrag zur Klärung meßtechnischer Probleme an Rohstoffen und Dehydrationsprodukten der Gipsindustrie, TIZ 94 (1970), S. 2-6
- [125] Lehmann, H.; Mathiak, H.; Kurpiers, P.: Untersuchungen über die Umwandlung von Dihydrat in Halbhydrat und von Dihydrat in Anhydrit III bei der Dehydratation des Gipssteines, TIZ 93 (1969) 9, S. 318-327
- [126] Lehmann, H.; Metha, S.K.: Einfluß der Kristallitgröße auf die physikalisch-chemischen Eigenschaften verschiedener Calciumsulfat-Hydrate, TIZ 91 (1973) 8, S. 217-222
- [127] Lehmann, H.; Rieke, K.: Die Kinetik von Dehydrationsreaktionen im System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, TIZ 98 (1974) 4; S. 81-89
- [128] Lehmann, H.; Rieke, K.: Die „löslichen“ Anhydrite des Calciumsulfats, TIZ 97 (1973) 6, S. 157-159
- [129] Loos, D.: Experimentelle Untersuchung und Modellierung der Löslichkeit von Kalkstein und Gips in wässrigen Systemen bei höheren Ionenstärken; Diss, Uni Duisburg-Essen 2003

- [130] Machida, K.: Studien über das $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -System. I. Über die Wasserentziehung des Gipses. Gypsum and Lime (1953), S. 411-414
- [131] Mahler, G.; Weberruß, V. A.: Quantum Networks; Dynamics of Open Nanostructures, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York 1998
- [132] Mallon, T.: REA-Gips – Technische und wirtschaftliche Aspekte eines Sekundärrohstoffs, Teil 1; ZKG INTERNAT 51 (1998) 4, S.220-228
- [133] Mallon, T.: REA-Gips – Technische und wirtschaftliche Aspekte eines Sekundärrohstoffs, Teil 2; ZKG Internat. 51 (1998) 5, S. 272-278
- [134] Mandal, P. K.; Mandal, T. K.: Anion water in gypsum ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and hemihydrate ($\text{CaSO}_4\cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$), Cem. Concr. Res. 32(2002), pp. 313-316
- [135] Matsuda, O.: Heat of Hydratation of Gypsum Hemihydrate, Gypsum & Lime No. 177 (1982), S. 74-80
- [136] McConnell, J. D. C.: Study of reaction $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (β -hemihydrate) = CaSO_4 (β -soluble anhydrite) + $\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ in the temperature range 20–100 °C. Mineral Mag (Lond) 34 (1965), pp. 327-345
- [137] McCusker, L. B.; Liebau, F.; Engelhardt, G.: Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts, Pure Appl. Chem., 73 (2001) 2, pp. 381–394
- [138] Mčedlov-Petrosjan, O. P.: Calorimetry; Thermokinetic-Thermoporometry-Thermo-chemistry; Methods and information for chemistry and technology of cement and concrete, Calorimetric Center of Building Material Sciences, Kharkov State Technical University of Building and Architecture; Kharkov (2001)
- [139] Metha, S. K.: Untersuchungen im Uebergangsbereich vom α - zum β -Calciumsulfat-Halbhydrat, Diss.; TU Clausthal 1974
- [140] Mingins, J.; Owens, N. F.; Iles, D. H.: Properties of monolayers at the air-water interface. I. Effect of spreading solvent on the surface pressure of octadecyltrimethylammonium bromide, J. Phys. Chem., 73 (1969) 7, pp 2118–2126
- [141] Müller, M.: Die Abbindebeschleunigung von Stuckgips durch Calciumsulfatdihydrat, Diss., Weimar 2007
- [142] Müller, M.; Fischer, H.-B.; Hummel, H.-U.: Zur Alterung von fein gemahlenem Dihydrat als Beschleuniger für Stuckgips, Maltoviny 2004, III. Odborná konference o vědě, Brně (2004), S. 144-154
- [143] Müller, M.; Fischer, H.-B.: Zur mechanischen Aktivierung von Calciumsulfatdihydrat, Tagungsbericht 16. ibausil (2006) Bauhaus-Universität Weimar, Bd. 1, S. 0817-0827
- [144] Müller, M.; Fischer, H.-B.; Hummel, H.-U.; Scheller, L.: Acceleration of the setting of hemihydrate plaster with calcium sulfate dihydrate, ZKG internat. 3 (2009) 62, S. 54-62
- [145] Murat, M.: Morphologie und Kristallgefüge von natürlichen und synthetischen Calciumsulfaten, III. Untersuchung von synthetischen Dihydraten, TIZ 98(1974)4
- [146] Näser, K.-H.: Physikalische Chemie für Techniker und Ingenieure, VEB Dt. Verl. Grundstoffind., Leipzig 1969
- [147] Некрасова, С. А.; Гаркави, М.С.; Шлёнкина, С.С.; Фишер Х.-Б.: Влияние условий старения на твердение гипсовых вяжущих (Einfluss der Alterungsbedingungen auf die Erhärtung von Gipsbindemitteln) Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века, 95 (2006) 12, S. 32 – 33
- [148] Neuhauser, G.: Technologische und kinetische Aspekte des Abbindens von Stuckgips, ZKG 29 (1976) 5, S. 227-237
- [149] Niemann, L.: Die Reaktionskinetik des Gipsabbindens: Makroskopische Reaktionsraten und Mechanismen im molekularen Maßstab, Diss., Karlsruher Mineral. Geochem. Hefte Universität Karlsruhe (TH), Bd. 28, Karlsruhe 2004
- [150] Nowak, S.; Fischer, H.-B.: Betrachtungen alterungsbedingter Dihydratneubildungen, Maltoviny 2004, III. Odborná konference o vědě, výzkumu a aplikacích v oboru maltovin, Vysoké učení technické (VUT) v Brně, Fakulta stavební, Brně 2004, ISBN 80-214-2806-6, S. 159-169
- [151] Nowak, S.; Fischer, H.-B.: Mechanismen der Alterung – Wasserdampfaufnahme und Auswirkung auf die Reaktivität von Calciumsulfatbindemitteln, 1. Weimarer Gipstagung, Weimar 2011, S. 25-34
- [152] Nowak, S.; Fischer, H.-B.: To the aging behavior of Calcium Sulphate Binders, Cheminé Technologija Nr. 3 (33), Kaunas Technologija 2004, S. 58-65, ISSN 1392-1231

- [153] Nowak, S.; Fischer H.-B.: Zum Sorptionsverhalten abbindefähiger Calciumsulfatphasen, *ibausil* Bd. 1, Weimar 2006, S. 1-0791 – 1-0799
- [154] Nowak, S.; Fischer, H.-B.; Usharov-Marshak, A. V.; Sopov, V. P.: Calcium sulphate phases in calorimetry, *Modern Building Materials Structures and Techniques*, pp. 85-86 Vilnius/ Litauen 2007
- [155] Новак, С.; Фишер, Х.-Б.; Сопов, В.П.; Ушеров-Маршак, А.В.: Тепловыделение при гидратации фаз полугидрата сульфата кальция (Die Wärmeentwicklung bei der Hydratation von Calciumsulfathalbhydrat), *Строительные материалы* 8(2008), S. 10-12
- [156] Nowak, S.; Fischer, H.-B.; Usharov-Marshak, A. V.; Sopov, V. P.: Influence of ageing on hydration heat and hydration kinetics of Calcium Sulphate Hemihydrate and Anhydrite III, *Journal of Civil Engineering and Management*, Vilnius/ Litauen 2009
- [157] Новак, С.; Флюг, Х.; Фишер, Х.-Б.: Дозировка суперпластификатора в зависимости от старения ангидритного вяжущего (Einfluss der Alterung von Anhydritbindemitteln auf die Dosierung von Fließmitteln), *Повышение эффективности производства и применения гипсовых материалов*, Volgograd 2008 S. 164-171
- [158] Oetzel, M.: Untersuchungen der Phasenbeziehungen im System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, Anwendungen der Röntgenpulverdiffraktometrie unter definierten Temperatur- und Feuchtebedingungen, Diss., RWTH Aachen, Aachen 1999
- [159] Opitz, A.: Nanotribologische Untersuchungen von ultradünnen Wasserfilmen auf hydrophoben und hydrophilen Siliziumoberflächen, Diss., TU Ilmenau 2003
- [160] Ostradecký, I. ; Nowak, S.; Fischer, H.-B.: Změny vlastností alfa a beta sádry při uložení ve vlhkém prostředí (Eigenschaftsänderungen von Alpha- und Beta-Halbhydrat durch Alterung in feuchter Umgebung), *Sádra* 2005, *Sborník příspěvků semináře*, S. 12 – 19
- [161] Owens, D. K.: The dynamic surface tension of sodium dodecyl sulfate solutions, *J. Coll. Interf. Sc.* 29 (1969) 3, pp. 496-501
- [162] Owens, D. K.; Wendt, R.C.: Estimation of the surface free energy of polymers, *J. Appl. Polym. Sci.* 13 (1969), p. 1741
- [163] Paschke, I.; Schmidt, H.; Freyer, D.; Voigt, W.: Subhydrate des Calciumsulfates: $\text{CaSO}_4 \cdot x \text{H}_2\text{O}$, $0,5 < x < 0,8$ - Existenz und Nachweis, *Tagung Bauchemie 2009*, GDCh-Monographie Bd. 41 S. 187-190
- [164] Podczek, F.; Newton, J. M.; James, M. B.: Influence of Relative Humidity of Storage Air on the Adhesion and Autoadhesion of Micronized Particles to Particulate and Compacted Powder Surfaces, *J. Coll. Interf. Sc.* 187 (1997), pp. 484–491
- [165] Ridge, M. J.; Molony, B.: Further observations on the sorption of oxygen and nitrogen by calcium sulphate, *Trans. Faraday Soc.* (1969) 65, pp. 1113-1120
- [166] Rietmiller, J.; Pöllmann, H.; Motzet, H.: Quantifizierung von Calciumsulfathydraten mit Röntgendiffraktometrie mittels Rietveldanalyse, *ZKG internat.* 51 (1998) 8, S. 452-459
- [167] Rinaudo, C.; Boistelle, R.: Gypsum grown under pressure from dense suspension of $\text{CaSO}_4 \cdot 0.67\text{H}_2\text{O}$, *J. Appl. Cryst.* (1991) 24, S. 129-134
- [168] Ripperger, S.; Germerdonk, R.: Das Adsorptionsgleichgewicht von unterschiedlich mit Wasser mischbaren organischen Luftschadstoffen und von Wasser an Aktivkohle, *Chem.-Ing.-Tech.* 54 (1982) 12, S. 1204-1205
- [169] Romashkov, A. V. et al.: Adsorbed Water in Calcium Sulfate Hemihydrate, *Inorg. Mat.* 25 (1989) 1, pp. 143-145
- [170] Rösler, H. J.: *Lehrbuch der Mineralogie*, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1991
- [171] Rouquerol, J.; Llewellyn, P.; Rouquerol, F.: Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?, *Studies in Surface Science and Catalysis*, 160 (2006), pp. 49-56
- [172] Rouquerol, F., Rouquerol, J., Sing, K.: *Adsorption by Powders & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London 1999, pp. 79-83
- [173] Rudolphi, A.: Untersuchungen elektrostatischer Ladungsprozesse als Auslöser von spontanen Staubablagerungen, *Schlussbericht F & E Projekt Z 6-5.1-01.11*, GFÖB, Fraunhofer IRB Verlag, Stuttgart 2003
- [174] Scholze, H.; Hurbanic, M.; Ruf, H.: Vergleichende Betrachtungen zum Verhalten Naturgips und Rauchgasgips, *ZKG* 38 (1985) 8; S. 431-436

- [175] Schwiete, H. E.; Knauf, A. N.: Gips – Alte und neue Erkenntnisse in der Herstellung und Anwendung der Gipse, Merzig, 1969
- [176] Шлёнкина, С.С.; Гаркави, М.С.; Фишер Х.-Б.: Термодинамическая устойчивость структурных состояний при твердении гипсовых вяжущих (Thermodynamische Stabilität von Strukturständen bei der Erhärtung von Gipsbindemitteln), Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения (материалы десятых академических чтений РААСН), Kasan 2006, S. 463 - 465
- [177] Shchukin, E.D., Amelina, E.A.: Bridging of crystals in process of hydration hardening of gypsum, Hydration and Setting of Cements (1992)
- [178] Seidel, G.; Huckauf, H.; Stark, J.: Technologie der Bindebaustoffe, 1. Aufl., Bd. 1-3, Verl. für Bauwesen, Berlin 1976
- [179] Sing, K. S. W.; Ewerett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R.A.; Rouquerol, J.; Siemieniowska, T.: Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984), Pure Appl. Chem., 57 (1985)4, pp. 603-619
- [180] Smith, F. H.: Ageing of calcium sulphate hemihydrate, Nature 198 (1963) 4885, pp. 1055-1056
- [181] Sorai, M.: Comprehensive Handbook of Calorimetry & Thermal Analysis, Wiley, Chichester 2004
- [182] Spieß, L.; Schwarzer, R.; Teichert, G.; Behnken, H.: Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, 2. Aufl. Vieweg + Teubner 2009
- [183] Stark, J.; Möser, B.: Nano and Microstructure of Portland Cement Paste, Rilem Proceedings PRO 24 'Frost Resistance of Concrete', Proceedings of the International RILEM Workshop, Ed. By Setzer, M. J.; Auberg, R.; Keck, H.-J., RILEM Publikations S.A.R.L.
- [184] Stark, J. W.; Osterwalder, N.; Loher, S.; Grass, R. N.; Brunner, T. J.; Limbach, L. K.; Halim, S. C.: Preparation of nanogypsum from anhydrite nanoparticles: Strongly increased Vickers hardness and formation of calcium sulfate nanoneedles, J. Nanoparticle Research (2007) 9, pp. 275-281
- [185] Stieß, M.: Mechanische Verfahrenstechnik, Bd. 2, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1997
- [186] Thiel, P. A.; Madey, T. E.: The Interaction of Water with solid surfaces: Fundamental aspects, Surface Science Reports 7 (1987), pp. 211-385
- [187] Thomas, M. A.; Coleman, N. J.: Characterization of a gel-derived silica intended for use as a reference material, Coll. Surf. A: Physicochem. Engin. Aspects 187-188 (2001), pp.123-130
- [188] Torrance, A., Darvell, B.W.: Effect of humidity on calcium sulphate hemihydrate, Australian dental journal 35 (1990) 3, pp. 230-235
- [189] Uvarov, A. V.: Anwendung der Ultrarotspektroskopie zur Untersuchung der Wechselwirkung der adsorbierten Wasser- und Äthylalkoholdämpfe mit den Oberflächenhydroxylgruppen des Aluminiumoxids, Žurnal fizičeskoj chimii 87, Moskau 1963, S.1186-1189
- [190] Voigtländer, H.: Gast/Wirt-Wechselwirkungen in Bassanit, $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$, Diss., Institut f. Geowiss., C.-A.-Univ. Kiel, Kiel 2003
- [191] Wagner, J.-P.; Winkler, K.-G. Zur Beständigkeit von Anhydritbaustoffen in feuchter Atmosphäre, Baustoffindustrie (1985) 3, S. 83-84
- [192] Washburn, E.W.: Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 7 (1921), p. 115
- [193] Winkler, K.-G.; Henning, O.; Günther, H.: Die Verfahren der Hydratstufenbestimmung im System $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, Wiss. Z. HAB 23 (1976) 4
- [194] Wirsching, F.: Chemische Technologie, Band 3, Anorganische Technologie II, Gypsum, Carl Hanser Verlag, München, Wien 1983
- [195] Wirsching, F.: Die Phasen des Systems $\text{CaSO}_4\text{-CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZKG 19 (1966) 10, S. 487-492
- [196] Wirsching, F.: Gips, in Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. (1976) 12, S. 289 – 315
- [197] Yan, N.; Maham, Y.; Masliyah, J. H.; Gray, M. R.; Mather, A. E.: Measurement of Contact Angles for Fumed Silica Nanospheres Using Enthalpy of Immersion Data, J. Coll. Interf. Sc. (2000) 228; pp. 1-6
- [198] Römpf, H.; Falbe, J.: Römpf-Lexikon Chemie, Thieme-Verlag Stuttgart, Aufl. 10, 1996 ff

7 Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials haben mir keine anderen Personen in irgendeiner Weise entgeltlich/unentgeltlich geholfen. Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder anderer Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Ich versichere ehrenwörtlich, dass ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Weimar, 06.12.2011

Saskia Nowak

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

| | |
|---|----|
| Abb. 1: Partikelschalenmodell schematisch, heterogener Kornaufbau in Abhängigkeit von der Korngröße..... | 3 |
| Abb. 2: Strukturmodell Dihydrat [FOLLNER]; Detail nach HUMMEL 2000..... | 4 |
| Abb. 3 a, b, c: die wichtigsten Kristallflächen von Dihydrat a) nach RAMDOHR in BAETZNER; b) nach BOSBACH 1996, c) weitere Kristallhabiten nach RÖSLER 1991..... | 4 |
| Abb. 4: REA-Dihydrat aus übereinander gestapelten Platten, sichtbare Textur..... | 5 |
| Abb. 5: Auflösung der Fläche (010) von Gips in untersättigter CaSO_4 -Lösung (9,8 mmol/l). Stufenbildung entlang [001]. (Bildausschnitt je 7000 x 7000 nm) [BOSBACH]..... | 5 |
| Abb. 6: SFM-Aufnahme, DH-Fläche (010) in gesättigter Lsg. Jede Erhöhung zeigt einen SO_4^{2-} -Tetraeder [FINOT]..... | 5 |
| Abb. 7: Strukturmodell Halbhydrat [HUMMEL 2000]..... | 8 |
| Abb. 8: Strukturmodell Anhydrit III mit Nanoröhren ($\varnothing 0,3 \dots 0,45$ nm) [HUMMEL 2000]..... | 8 |
| Abb. 9: Kristallformen von Anhydrit II [RÖSLER 1991]..... | 9 |
| Abb. 10: Abschnitte der Calciumsulfathydratation anhand der Kurven der Leitfähigkeit (blau) und Wärmemenge* (rot) eines Betahalbhydrates..... | 11 |
| Abb. 11: Typische Kalorimetriekurve der Hydratationswärmeentwicklungsrate dQ/dt eines Multiphasengipsbinders, der Anhydrit III (A III), Halbhydrat (HH) und Anhydrit II (A II) enthält. Schematisch eingezeichnet (gestrichelte Linie) ist ein theoretisch möglicher Verlauf der Einzelreaktionen. | 12 |
| Abb. 12: Hydratationsfortschritt eines fein gemahlten Anhydritbinders unter Einfluss von Luftfeuchtigkeit nach [Wagner, Winkler]:..... | 14 |
| Abb. 13: zeitliche Masseänderung bei 30 ° und 90 % rel. LF (log) unterscheidet drei Stadien nach CHANG (2001): I – Initial, R – rapid, C – completion..... | 15 |
| Abb. 14: Bindungskräfte von Wasserdampf mittels AFM in Abhängigkeit der rel. LF an verschiedenen Gipsflächen und der (010)-Fläche von Anhydrit [FINOT 1997]..... | 15 |
| Abb. 15: Strukturebenen von Gips entlang [010] nach [FINOT 1997]..... | 15 |
| Abb. 16: typische Adsorptions-isothermen der verschiedenen Porenarten..... | 17 |
| Abb. 17: Gleichgewicht Adsorption Desorption (1. Wasserdampf = Adsorptiv, 2. adsorbiertes Wasser = Adsorpt, 3. Pulver = Adsorbens, 2+3 Adsorbat) [DÖRFLER]..... | 20 |
| Abb. 18: Adsorption von Wasser an einer hydrophilen Feststoffoberfläche [NÄSER]..... | 21 |
| Abb. 19 a, b: Darstellung der Rietveld-Herangehensweise bei der Mikrostrukturanalyse, a) verschiedene Profildfunktionen (Gauß, Lorentz und Mehrfachfunktion) [SPIEß], b) Kurven des berechneten Profils (ber.) und des gemessenen Emissionsprofils (Punkte) und deren Differenzlinie (Diff.) am Bsp. der Probe BK/8h/3d..... | 27 |
| Abb. 20 a: Korngrößenverteilung frisch gebrannter Gipsbinder mit unterschiedlicher Brennbeanspruchung im Vgl. zum Ausgangs-REA-Gips..... | 30 |
| Abb. 20 b: Korngrößenverteilung der Gipsbinder mit unterschiedlicher Brennbeanspruchung nach 14 d künstlicher Alterung bei 98 % rel. LF..... | 30 |
| Abb. 21: Abnahme der BET-Oberfläche von Calciumsulfaten infolge einer Alterung bei 98 % rel.LF nach 3 d und 14 d..... | 31 |
| Abb. 22: Verringerung der BET-Oberflächen während 3monatiger Lagerung bei unterschiedlichen LF..... | 31 |
| Abb. 23: Prinzip der inversen Gaschromatographie, Darstellung der gepackten Glaskapillare während eines Pulsexperimentes..... | 35 |
| Abb. 24: Zusammenhang zwischen Calciumsulfatkonzentration und elektrischer Leitfähigkeit bei 20 °C [MÜLLER2007]..... | 36 |
| Abb. 25: Massezunahme in Abh. der Bindemittelart und der Dauer der Feuchteeinwirkung bei 66 % rel. LF..... | 39 |
| Abb. 26: Massezunahme in Abh. der Bindemittelart und der Dauer der Feuchteeinwirkung bei 98 % rel. LF..... | 39 |
| Abb. 27: Feuchteaufnahmeverhalten bei 66 % rel. LF von labormäßig aus BK-REA-DH erbrannten Bindern..... | 41 |
| Abb. 28: Feuchteaufnahmeverhalten bei 98 % rel. LF von labormäßig aus BK-REA-DH erbrannten Bindern..... | 41 |
| Abb. 29: Gleichgewichtsfeuchte verschiedener labormäßig aus BK-REA-Gips erbrannter Binder bei Lagerung bei 66 % rel. LF..... | 42 |
| Abb. 30: Gleichgewichtsfeuchte ausgewählter labormäßig aus BK-REA-Gips erbrannter Binder bei Lagerung bei 66 % ohne Massezunahme infolge AIII-Umwandlung..... | 43 |
| Abb. 31 a, b: Absenken der rel. Luftfeuchtigkeit im Exsikkator (a) und Feuchteaufnahme (b) von unterschiedlich A III-haltigen Proben bei Lagerung über Wasser..... | 44 |
| Abb. 32: tendenziell verminderte Feuchteaufnahme von Halbhydrat aus A III infolge steigender Brennbeanspruchung (Brenndauer) bei 98 % rel. LF..... | 45 |
| Abb. 33: Massezunahme infolge A III-Umwandlung und Halbhydratalterung von Betahalbhydrat und Halbhydrat aus A III (Laborbrände aus REA-Gips) und Einteilung in Stadien der Alterung..... | 46 |
| Abb. 34: Stadien der Alterung am Beispiel halbhydratreicher Binder bei 98 % rel.LF..... | 47 |
| Abb. 35 a, b: Feuchteaufnahme verschiedener A II-reicher Binder bei 98 % a) mit und b) ohne Wasseraufnahme durch Anhydrit III..... | 47 |

| | |
|--|----|
| Abb. 36: Freie Sorptionsenergie der Reihe von Alkanen an Calciumsulfaten der Messreihe 7 (Phasenzusammensetzung der Proben siehe Tabelle 13)..... | 49 |
| Abb. 37 a, b: a) Dispersive Oberflächenenergie (oberflächenbezogen) und b) Oberflächen-Energiegehalt (summarisch wirksame Anziehungskraft - dispersiver Anteil) von Calciumsulfaten der Messreihe 7 mit Darstellung der BET-Oberfläche der Proben..... | 50 |
| Abb. 38: Zusammenhang zwischen der mit steigender Brennbeanspruchung zunehmenden BET-Oberfläche und der Freien Feuchte (nach 14 d Alterung bei 98 % rel. LF)..... | 51 |
| Abb. 39: Vergleich der Säure-Base-Konstanten eines industriell hergestellten Thermoanhydrits (TA) und eines Stuckgipses (HH)..... | 52 |
| Abb. 40: Freie Sorptionsenergie der Reihe von Alkanen an Calciumsulfaten vor und nach einer künstlichen Alterung bei 98 % rel. LF..... | 53 |
| Abb. 41 a, b: a) Dispersive Oberflächenenergie (oberflächenbezogen) und b) Oberflächen-Energiegehalt (summarisch wirksame Anziehungskraft - dispersiver Anteil) ausgewählter Calciumsulfatbindemittel nach 3 und 14 d Alterung bei 98 % rel. LF im Vergleich zur jeweils ungealterten Probe und zum Ausgangsstoff BK-REA-DH (aus Abb. 37) sowie Darstellung der BET-Oberfläche der Proben..... | 54 |
| Abb. 42: Vergleich der dispersiven Oberflächenenergie von industriellem Thermoanhydrit (TA) und Stuckgips (HH) bei unterschiedlicher rel. Luftfeuchtigkeit..... | 54 |
| Abb. 43: Vergleich der freien Desorptionsenergie verschiedener Messgase eines industriell hergestellten Stuckgipses bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten..... | 55 |
| Abb. 44: Vergleich der freien Desorptionsenergie verschiedener Messgase eines industriell hergestellten Thermoanhydrits bei unterschiedlichen Luftfeuchtigkeiten..... | 55 |
| Abb. 45: Wärmemenge von Adsorption und Desorption eines industriell hergestellten Alphahalbhydrates im Differential-Scanning-Kalorimeter..... | 55 |
| Abb. 46 a, b, c, d: ESEM-Aufnahmen von Oberflächendefekten infolge a, b) mechanischer Aktivierung durch 90 s Aufmahlung von Naturgips in einer Kugelmühle (NG1/ 90 KM) und c, d) anschließender thermischer Beanspruchung durch 8 h Brennen bei 120 °C..... | 56 |
| Abb. 47 a, b, c, d: Feuchteaufnahme eines unterschiedlich aufgemahlenen Naturgipses bei 98 % rel. LF..... | 57 |
| Abb. 48: Einfluss der Mahlbeanspruchungsart auf die Feuchteaufnahme von aufgemahlenem Naturgips (NG2) und Naturanhydrit (NA) mit vergleichbarer BET-OF bei 98 % rel. LF..... | 58 |
| Abb. 49: Feuchteaufnahme eines industriell hergestellten Alphahalbhydrates in ungemahlenem und gemahlenem Zustand bei verschiedenen Luftfeuchtigkeiten..... | 59 |
| Abb. 50: schematische Darstellung der Phasenzusammensetzung eines Partikels der mittels IGC untersuchten Proben..... | 60 |
| Abb. 51: Alterungsfortschritt schematisch..... | 61 |
| Abb. 52: DTA/TG-Diagramm (2 K/min; 25...300 °C) der 14 d bei 98 % gealterten Probe REA250/24/14/98..... | 62 |
| Abb. 53: DTA/TG-Diagramm (7 K/min; 25...500 °C) der 3 d bei 98 % gealterten Probe 120/16/3/98..... | 63 |
| Abb. 54: Vergleich des gesamten adsorbierten Wassers (aus Feuchteaufnahme abzüglich des stöchiometrischen Wassers für A III-Umwandlung und Dihydratbildung) mit der Freien Feuchte (durch Trocknung bei 40 °C bis zur Massekonstanz). Die positive Differenz von adsorbiertem Wasser und Freier Feuchte zeigt den Anteil stärker adsorptiv gebundenen Wassers an. | 67 |
| Abb. 55: DTA-Kurven Entwässerung von Alterungsdihydrat am Bsp. der 14 d bei 98 % rel. LF gealterten Probe REA250/24/14/98 im Vergleich zur Probe vor der Alterung..... | 68 |
| Abb. 56 a, b, c: Dihydrat-Neubildungen nach einer künstlichen Alterung (14 d/ 98 %) eines Branntgipses (6 h/ 250 °C)..... | 69 |
| Abb. 57: REM-Aufnahme; pseudomorph erhaltene Form eines REA-Gipspartikels nach nahezu vollständiger Umsetzung des Binders 120/24 in Alterungsdihydrat nach 3 M bei 98 % rel. LF..... | 69 |
| Abb. 58 a, b, c, d: ESEM-Aufnahmen unterschiedlicher Stadien und Ausbildung von Alterungsdihydrat auf Calciumsulfatbinderpartikeln. a: Vergleichsweise dicke Schicht schollenartiger Dihydratkristalle, die den gesamten Partikel umhüllt, b: Ecken und Kanten erscheinen abgerundet (Naturanhydrit gemahlen/ 14/98), c: Schwalbenschwanz- bzw. Fischkrätenmuster d: räumliches Schicht-um-Schicht-Wachstum (NG/350/14/98)..... | 70 |
| Abb. 59: DTA-TG-Diagramm REA2h/250°C 14d/98%, 2 K/min 25...300 °C..... | 71 |
| Abb. 60 a, b, c: mono- bis multimolekulare Belegung der Poren je nach Alterungsfortschritt, Abnahme der Bindungskraft (von dunkel zu hell) mit zunehmendem Abstand der H ₂ O-Molekülschicht zur Porenwandung..... | 72 |
| Abb. 61 a, b, c, d: stark vergrößerte Oberfläche von CaSO ₄ -Bindemitteln (Laborbrand 120°C/ 8 h)..... | 73 |
| Abb. 62: Zusammenhänge der Partikelreaktivität und qualitative Wichtung der Einflussgrößen..... | 75 |
| Abb. 63: kalorimetrische Parameter der Reaktivität am Bsp. eines Halbhydratbindemittels..... | 80 |
| Abb. 64 a-g: kalorimetrische Untersuchung der Reaktivität:..... | 81 |
| a) bis d) Änderung Reaktionspotenzial anhand von Höhe der max. Wärmerate (dQ/dt) und max. Wärmemenge (Summenkurve)..... | 81 |
| e) bis g) Änderung Reaktionsgeschwindigkeit anhand von Zeitpunkt der max. Wärmerate und Verlauf der Wärmerate sowie Zeitpunkt der max. Wärmemenge..... | 81 |

| | |
|--|-----|
| Abb. 65: Verlauf der Hydratationswärmeentwicklung von labormäßig aus BK-REA-Gips bei 110 °C hergestellten betahalbhydrathaltigen Niederbranntgipsbindern in Abhängigkeit der Brenndauer (4, 10, 24 und 48 h) mit Angabe der spezifischen Reaktionsintensität von Halbhydrat (HH) [$J/(10^{-2} \text{ g}_{\text{HH}} \text{ h})$], der Wärmemenge $Q(t)_{\text{max}}$ [J/g] und Hydratationsdauer t_{max} [h] | 84 |
| Abb. 66: Schema Wachstum Halbhydratkristallite (Zunahme Keimradius, Abnahme Grenzflächen) während der Entstehung..... | 84 |
| Abb. 67: Reproduzierbarkeit der durchgeführten kalorime-trischen Messungen am Bsp. einer Dreifachmessung des halbhydratreichen Binders BK110_5 (5h/110°C) | 85 |
| Abb. 68: Wirkungsweise von Dihydrat-Impfkristallen auf die Hydratation, aus MÜLLER (2007) | 85 |
| Abb. 69 a-d: Alterungsfortschritt in Abhängigkeit der Reaktivität des ungealterten Ausgangsmaterials bei 66 % (a u. c) ohne und bei 98 % (b u. d) mit Dihydratbildung am Bsp. eines wenig reaktiven ind. Stuckgipses (a u. b) und eines A III-haltigen, betahalbhydratreichen Laborbrandes aus REA-Gips | 87 |
| Abb. 70: Abnahme der Reaktivität eines Laborbrandes aus REA-Gips bei gleichem Phasenbestand mit zunehmender Dauer der Alterung und Luftfeuchtigkeit..... | 88 |
| Abb. 71 a, b, c: Äußerung der alterungsbedingten Dihydratbildung (DH*) auf Halbhydratbindemittel unterschiedlicher Reaktivität | 89 |
| Abb. 72 a, b: Entwicklung der Reaktivität während der Alterung bei 98 % rel. LF von Halbhydratbindemitteln unterschiedlicher Reaktivität | 90 |
| Abb. 73: Hydratationsverlauf der Messreihe BK, Änderung der relativen maximalen Wärmerate des A III- und Halbhydratpeaks infolge unterschiedlicher Phasenzusammensetzung (Dihydrat/Halbhydrat/Anhydrit III/Anhydrit II in %)..... | 92 |
| Abb. 74: Verschieben des Halbhydratpeaks bei zunehmendem A III-Anteil infolge Verdrängung der Halbhydratreaktion durch den stärkeren Reaktionspartner A III, Handversuch mit industriellem Stuckgips im Lieferzustand unter Zumischen eines labormäßig erbrannten A III-Binders (AIII*) aus BK_REA-Gips (BK_250_3: DH/HH/AIII/AII = 0/0/95/5 %)..... | 92 |
| Abb. 75: Darstellung des wahrscheinlichen Verlaufes der Halbhydratreaktion innerhalb A III-haltiger Gipsbinder mit Angabe der Halbwertsbreite der Peaks | 93 |
| Abb. 76: schematische Darstellung der Überschneidung der exothermen Reaktionen eines Stuckgipsbinders mit 15 % Anhydrit III (s. Abb. 74) | 94 |
| Abb. 77: Halbhydrat-Wachstum und anschließende Verringerung der Kristallitgröße durch Umwandlung von Halbhydrat in Anhydrit III beim Brennprozess..... | 95 |
| Abb. 78: DCA-Kurven A III-reicher Gipsbinder, Laborbrand bei 250 °C mit zunehmender Brenndauer von 6, 10 und 24 h: sinkende Reaktivität von Anhydrit III durch lösungshemmende Wirkung von A II anhand abnehmender Reaktionsgeschwindigkeiten..... | 97 |
| Abb. 79 a: DCA-Kurven A III-haltiger Anhydrit II-Binder, Abnahme der Reaktivität mit zunehmender Brenndauer..... | 97 |
| Abb. 80: schematische Darstellung eines Schalenmodells Anhydrit III-haltiger Calciumsulfatpartikel mit fortschreitender Kristallisation von Anhydrit II auf der Anhydrit III-Oberfläche infolge zunehmender Brennbeanspruchung..... | 98 |
| Abb. 81: Unterschied in Reaktivität von Halbhydrat, welches ausschließlich aus Anhydrit III (fett) resultiert und welches zu 54 % gealtertes Halbhydrat enthält, nach 3tägiger Alterung bei 98 % rel. LF ohne Dihydratbildung... .. | 99 |
| Abb. 82: Unterschied in Reaktivität von Halbhydrat aus A III (fett) und gealtertem Halbhydrat nach einer 14tägigen Alterung bei 98 % rel. LF mit Dihydratbildung | 99 |
| Abb. 83: Transformation der Halbhydrate | |
| Abb. 84: Abnahme der Reaktivität eines A III-haltigen A II-reichen Gipsbinders infolge 14tägiger Alterung bei 98 % rel. LF; Laborbrand aus REA-Gips 2 h bei 400 °C | 101 |
| Abb. 85: Vergleich gealtertes HH und HH aus A III | |
| Abb. 86: Umhüllung von A III bzw. Halbhydrat aus A III (a) mit diffusionshemmender A II-Schicht (b)..... | 101 |
| Abb. 87: Hydratationsfortschritt unterschiedlich reaktiver Anhydrite innerhalb von Phasen-gemischen anhand der zeitlichen Zunahme des hydratisierten Anteiles an A II bezogen auf den Gesamtgehalt an AII | 102 |
| Abb. 88: Zunehmende Kristallitgröße [101] von Anhydrit II mit steigendem Dehydratationsgrad bzw. Anhydritgehalt der Messreihe REA im Temperaturbereich von 110 bis 400 °C..... | 103 |
| Abb. 89: Änderung des micro-strain-Wertes mit zunehmender Aufzehrung der Halbhydrat- bzw. Wachstum der Anhydrit II Kristallite..... | 104 |
| Abb. 90 a: 36,30°-Interferenz von A II der ungealterten Probe REA400-10..... | 104 |
| Abb. 90 b: 36,30°-Interferenz von A II der gealterten Probe REA400-10_14 d_98 %..... | 104 |
| Abb. 91 a: Zunahme der maximalen Leitfähigkeit mit zunehmendem Anteil der reaktionsfähigen Phasen (HH + AIII) bzw. abnehmendem Dihydratgehalt | 107 |
| Abb. 92: Vergleich der Leitfähigkeitskurven von Calciumsulfatbindern mit zunehmendem Brenngrad..... | 107 |
| Abb. 93: Leitfähigkeitskurven von industriellem Stuckgips (SG) mit labormäßig erbranntem Anhydrit III (A III) sowie einer Mischung aus Stuckgips und 15 % A III (SG 15) | 108 |

| | |
|---|-----|
| Abb. 94 a, b, c: Diskussion der Kinetik der Leitfähigkeit eines halbhydratreichen und eines Anhydrit III-Binders (aus Abb. 91)..... | 109 |
| a) bzgl. des Maximalwertes auf 1,0 normierte Leitfähigkeitskurven der Probe | 109 |
| b) Angabe der Phasenzusammensetzung | 109 |
| c) vergrößerter Abschnitt der Auflösung (I). Darstellung bis Erreichen der jeweils maximalen Leitfähigkeit. | 109 |
| Abb. 95 a: Leitfähigkeitskurven der betahalbhydratreichen Binder BK_110_5 und BK_120_5 vor und nach der Alterung von 3 und 14 d bei 98 % rel. LF..... | 111 |
| Abb. 96 a: Leitfähigkeitskurven des A III-Binders BK_250_5 vor und nach der Alterung von 3 und 14 d bei 98 % rel. LF..... | 111 |
| Abb. 96 b: Auflösung bis Erreichen des Maximalwertes vor (---○) und nach (—●) 3tägiger Alterung (HH-Stabilisierung ohne Alterungs-DH), Leitfähigkeitskurven aus Abb. 95 a und 96 a normiert..... | 111 |
| Abb. 96 c: Phasenzusammensetzung der Probe in Abhängigkeit der Alterungsdauer..... | 111 |
| Abb. 98 a: Vergleich der Leitfähigkeitskurven von gealtertem Halbhydrat (BK-120_5_3, BK_110_10_3) und vollständig aus A III gebildeten Halbhydrates (BK_250_5_3) nach 3 d Alterung bei 98 % rel. LF..... | 114 |
| Abb. 97 b: Auflösung bis Erreichen des Maximalwertes nach 3tägiger Alterung, Leitfähigkeitskurven aus Abb. 101a und 102 a normiert mit Detail..... | 114 |
| Abb. 97 c: DCA-Diagramm der 3 d gealterten Proben zum Vergleich..... | 114 |
| Abb. 99 a: Vergleich der Leitfähigkeitskurven von gealtertem Halbhydrat (BK-120_5_3, BK_110_10_3) und vollständig aus A III gebildeten Halbhydrates (BK_250_5_3) nach 3 d Alterung bei 98 % rel. LF..... | 114 |

TABELLENVERZEICHNIS

| | |
|--|-----|
| Tab. 1: Unterschiede zwischen Beta- und Alphahalbhydrat..... | 7 |
| Tab. 2: Bindungskräfte von Partikeln [nach BOHNET] mit eigenen Beispielen..... | 18 |
| Tab. 3: Einteilung von gebundenem Wasser [DÖRFLER]..... | 19 |
| Tab. 4: Beispiele dispersiver und polarer Anteile der Oberflächenenergie von Flüssigkeiten- und Festkörpern [CLINT]..... | 19 |
| Tab. 5: Größenordnung der Bindungsenergien der verschiedenen Bindungskräfte..... | 19 |
| Tab. 6: Berechnung notwendiger Kondensfeuchten für gegebene Porendurchmesser bzw. maximal möglicher Porendurchmesser für gegebene Feuchten..... | 22 |
| Tab. 7: Angewandte Untersuchungsmethoden im Überblick..... | 25 |
| Tab. 8: Vergleich von Röntgenergebnissen einer aufgemahlenen und einer unaufbereiteten typischen Bindemittelprobe..... | 29 |
| Tab. 9: Zusammenhang BET-Oberfläche, mittlerer Porendurchmesser und Porenvolumen in Abhängigkeit von Brennregime (Phasenbestand) und Alterung..... | 32 |
| Tab. 10: Säure-Base-Eigenschaften nach Gutmann der verwendeten Messgase bei der IGC [ALSFASSER, HUHEEY]..... | 34 |
| Tab. 11: Repräsentativmessung der Messwerterfassung (ind. BK-REA-Stuckgips)..... | 36 |
| Tab. 12: Nass-chemisch ermittelte Phasenteile an A III der Probe 8h/ 250°C nach Einwirkung unterschiedlicher Luftfeuchten und Lagerungszeiten..... | 41 |
| Tab. 13: Phasenzusammensetzung der Proben der Messreihe 7..... | 49 |
| Tab. 14: BET-Oberflächen von Naturgips (NG 2) und Anhydrit (NA) aus Abb. 48 durch Mahlung mit Mörser- und Kugelmühle (ZrO ₂)..... | 58 |
| Tab. 15: spezifische Oberflächen des ungemahlenen und industriell gemahlenen (Anlieferzustand) Alphahalbhydrates aus Abb. 49..... | 59 |
| Tab. 16: Bindemittelseitige Einflussgrößen auf das Sorptionsverhalten von Calciumsulfatbindemitteln..... | 61 |
| Tab. 17: Entwicklung der Freien Feuchte in Abhängigkeit der Lagerungsdauer bei 66 und 98 % rel. Luftfeuchtigkeit..... | 64 |
| Tab. 18: Zunahme von Freier Feuchte und stärker als Freie Feuchte gebundenes Wasser (Glühverlust abzüglich Freier Feuchte) in Abhängigkeit von Phasenbestand und BET-Oberfläche infolge 14 d Alterung bei 98 % rel. LF..... | 65 |
| Tab. 19: Phasenzusammensetzung der halbhydratreichen Proben (bei 120 °C gebrannt) aus Abb. 54 vor und nach der Alterung..... | 67 |
| Tab. 20: Änderung von Kristallwasser (KW), Dihydrat (DH) und Freier Feuchte (FF) infolge 7tägiger Trocknung gealterter halbhydrathaltiger Proben bei verschiedenen Temperaturen im Trockenschrank..... | 68 |
| Tab. 21: Änderung der Phasenzusammensetzung unterschiedlich reaktiver Halbhydrate, insbesondere alterungsbedingte Dihydratbildung im Verlauf einer Alterung bei 98 % rel. LF..... | 70 |
| Tab. 22: Thermodynamische Kennwerte* der CaSO ₄ -Phasen..... | 78 |
| Tab. 23: Phasenzusammensetzung (Dihydrat/ Halbhydrat/ Anhydrit III/ Anhydrit II) betahalbhydratreicher Niederbranntgipsbinder..... | 84 |
| Tab. 24: Zusammenhang zwischen Kristallitgröße KG und Hydratationswärme der Halbhydrate Q_{HH} innerhalb halbhydratreicher Niederbranntgipsbinder, die unterschiedlich lang bei 110 °C aus REA-Gips labormäßig gebrannt werden..... | 85 |
| Tab. 25: Standardabweichung und Variationskoeffizient einer kalorimetrischen 3fach-Messung des HH-reichen Binders BK110_5..... | 85 |
| Tab. 26: Abhängigkeit der Halbhydratreaktivität vom Dihydratgehalt..... | 86 |
| Tab. 27: Einfluss der zunehmenden Kristallitgröße bei 14tägiger Alterung bei 98 % rel. LF auf die Phasenwärme der Halbhydrate innerhalb halbhydratreicher Niederbranntgipsbinder..... | 91 |
| Tab. 28: Zusammenhang zwischen Kristallitgröße und Hydratationswärme von Halbhydraten der Messreihe 7 bei Aufzehrung der Kristallite und zunehmendem A III-Gehalt..... | 96 |
| Tab. 29: Phasenzusammensetzung vor der Alterung..... | 99 |
| Tab. 35: Phasenzusammensetzung der in Abb. 87 gezeigten Proben..... | |
| Tab. 31: Änderung der röntgenografisch erfassten kristallografischen Parameter Kristallitgröße (KG) und micro strain (MS) von Anhydrit II infolge Alterung (14 d/ 98 % rel. LF)..... | 105 |
| Tab. 32: Phasenzusammensetzung der Proben aus Abb. 93..... | 108 |
| Tab. 36: Phasenzusammensetzung vor der Alterung..... | |
| Tab. 34: Unterschiede in der Reaktionskinetik von Halbhydrat, welches mit Wasser bei der Hydratation und welches mit Wasserdampf während der Alterung aus Anhydrit III entstanden ist..... | 114 |

8 Anlagen

ANLAGENVERZEICHNIS

| | | |
|--------------------|---|-------------|
| [ANLAGE_A] | PRÜFVORSCHRIFT GRAVIMETRISCHE BZW. NASS-CHEMISCHE PHASENANALYSE | III |
| | Tab. A-1: Prüfvorschrift der gravimetrischen bzw. nass-chemischen Phasenanalyse | III |
| [ANLAGE_B] | WASSERGEHALTE | IV |
| | Tab. B-1: Unterscheidung des physikalisch gebundenen, überstöchiometrischen Wassers (ÜW) in schwach adsorptiv gebundenes (SW) und stärker adsorptiv gebundenes Wasser (AW) an 14 d bei 98 % gealterten Proben (Messreihe 1) und Vergleich mit der bei 42 °C ermittelten Freien Feuchte (FF) | IV |
| | Tab. B-2: Unterscheidung des physikalisch gebundenen, überstöchiometrischen Wassers (physikal. Gebunden) in Freie Feuchte (FF) und stärker adsorptiv gebundenes Wasser (AW) (Messreihe 7) | IV |
| | Abb. B-1: qualitativer Vergleich des Kristallwassergehaltes von Halbhydrat* (HH) und 0,58-Subhydrat** (SH) mit der Freien Feuchte (FF) und dem stärker adsorptiv gebundenem Wasser (physikalisch stärker gebunden, AW) bei zunehmender Alterung (a, b, c) anhand von Messreihe 7. Bezüglich stärker adsorptiv gebundenem Wasser und dem Kristallwasser von Subhydrat (0,58-Hydrat) ist keinerlei Korrelation erkennbar. Demzufolge ist der überstöchiometrische Wasseranteil nicht auf eine Subhydratbildung zurückzuführen. Zwischen Freier Feuchte und adsorptiv gebundenem Wasser ist ebenfalls kein Zusammenhang ersichtlich. | V |
| [ANLAGE_C] | PHASENZUSAMMENSETZUNG UND BET-OBERFLÄCHE DER MESSREIHEN 1-7 IM ÜBERBLICK | VI |
| Messreihe 1 | | VI |
| | Tab. C-1: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen und der BET-Oberfläche der ungealterten Proben | VI |
| | Tab. C-2: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen und der BET-Oberfläche der 14 d bei 98 % gealterten Proben | VI |
| Messreihe 2 | | VII |
| | Tab. C-3: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen und der BET-Oberfläche der Proben der Betaform (frisch gebrannt und individuell bei 98 % rel. LF gealtert) | VII |
| | Tab. C-4: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen und der BET-Oberfläche der Proben der Alphaform (frisch gebrannt bzw. ungealtert und individuell bei 98 % rel. LF gealtert) | VII |
| Messreihe 3 | | VII |
| | Tab. C-5: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen und der BET-Oberfläche der ungealterten Proben | VII |
| | Tab. C-6.1: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen und der BET-Oberfläche der gealterten Halbhydrat- und A III-reichen Proben | VIII |
| Messreihe 5 | | VIII |
| | Tab. C-7: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen und der BET-Oberfläche der ungealterten Proben | VIII |
| | Tab. C-8: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen und der BET-Oberfläche der 3 und 14 d sowie 3 M bei 66 % rel. LF gealterten Proben im Vergleich zu den ungealterten Proben | VIII |
| | Tab. C-9: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen und der BET-Oberfläche der 3 und 14 d bei 98 % rel. LF gealterten Proben im Vergleich zu den ungealterten Proben | IX |
| Messreihe 6 | | IX |
| | Tab. C-10: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen und der BET-Oberfläche der ungealterten Proben | IX |
| | Tab. C-11: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen der 3 d bei 98 % rel. LF gealterten Proben | IX |
| | Tab. C-12: Zusammensetzung der CaSO ₄ -Phasen und der BET-Oberfläche der 7 d bei 98 % rel. LF gealterten Proben | IX |

| | | |
|---|--|-------------|
| Messreihe 7 | | X |
| Tab. C-13: Zusammensetzung der CaSO_4 -Phasen und der BET-Oberfläche der ungealterten und 3 und 14 d bei 98 % rel. LF gealterten Proben | | X |
| [ANLAGE_D] MIKROSTRUKTURANALYSE MITTELS RIETVELD-AUSWERTUNG DER RÖNTGENDATEN UND VERGLEICH DER ERGEBNISSE DER BEIDEN „RIETVELD-PROGRAMME“ „AUTOQUAN“ UND „TOPAS“ | | XI |
| Messreihe 1 | | XI |
| Tab. D-1: Änderung der röntgenografisch erfassten kristallografischen Parameter Kristallitgröße (KG) und micro strain (MS) von Halbhydrat infolge Alterung | | XI |
| Tab. D-2: Änderung der röntgenografisch erfassten kristallografischen Parameter Kristallitgröße (KG) und micro strain (MS) von Anhydrit II infolge Alterung | | XI |
| Messreihe 1 und 7 | | XII |
| Abb. D-1: Die zunehmende Brennbeanspruchung der Messreihe 1 ist sowohl durch Steigerung der Brenndauer (4...10...24...48 h bzw. 2...6...10...24 h) als auch der Brenntemperatur (110...250... 400 °C) gekennzeichnet. Anhand der Kristallitgrößenänderung sind zunächst die Entstehung und dann die Aufzehrung von Halbhydrat nachvollziehbar. Die Änderung der micro-strain-Werte ist in diesen Bereichen nicht signifikant. Erst die Umkristallisation von Anhydrit III in Anhydrit II führt zu einem starken Anstieg der micro-strain-Werte. | | XII |
| Abb. D-2: Anhand der Messreihe 7 ist ein direkter Zusammenhang zwischen der Entwicklung der Halbhydratphase mit zunehmender Brennbeanspruchung und Kristallitgröße sichtbar. Die micro-strain-Werte zeigen im Rahmen der Genauigkeit keine signifikante Beeinflussung | | XII |
| Tab. D-3: Vergleich der Rietveld-Auswertung mit „Autoquan“ unter Verwendung zwei verschiedener HH-Strukturdateien, wobei die „Ballirano-Datei“ etwa der bei „Topas“ verwendeten Datei entspricht | | XIII |
| Abb. D-3: Vergleich der Kristallitgrößen von Halbhydrat* der halbhydratreichen Proben aus Messreihe 7, die mit „Topas“ (Markierung leer) und mit „Autoquan“ (Markierung gefüllt) erhalten werden unter Verwendung einer anderen HH-Struktur [KLEEBERG] in „Autoquan“ | | XV |
| Abb. D-4: Vergleich der Micro-Strain-Werte von Halbhydrat* der halbhydratreichen Proben, die mit „Topas“ (Markierung leer) und mit „Autoquan“ (Markierung gefüllt) erhalten werden unter Verwendung einer anderen HH-Struktur [KLEEBERG] in „Autoquan“ | | XV |
| Abb. D-5: Vergleich der Kristallitgrößen halbhydrathaltiger Proben aus Messreihe 7, die mit „Autoquan“ erhalten werden unter Verwendung verschiedener HH-Strukturen (BALLIRANO: kleine Marker, KLEEBERG: große Marker) | | XVI |
| Abb. D-6: Vergleich der Micro-Strain-Werte halbhydrathaltiger Proben aus Messreihe 7, die mit „Autoquan“ erhalten werden unter Verwendung verschiedener HH-Strukturen (BALLIRANO: kleine Marker, KLEEBERG: große Marker). Beispielhaft an Probe 250 gezeigte Fehlerwerte verdeutlichen, dass die mit „KLEEBERG“ erhaltenen Werte tendenziell etwas größer als die mit „BALLIRANO“ erhaltenen Werte sind. Die Tendenzen beider Anwendungen sind vergleichbar, obgleich im Rahmen der Genauigkeit nicht signifikant. | | XVI |
| [ANLAGE_E] SPEZIFISCHE WÄRMEMENGEN DER CALCIUMSULFATPHASEN HALBHYDRAT UND ANHYDRIT III | | XVII |
| Tab. E-1: Phasenwärmen von Halbhydrat unterschiedlicher Transformation (frisch gebranntes Betahalbhydrat: HH_{DH} , gealtertes HH_{DH} : HH_{alt} und Halbhydrat aus Anhydrit III: HH_{AIII}) | | XVII |
| Tab. E-2: Phasenwärmen von Anhydrit III innerhalb von Multiphasengemischen, welche als Halbhydrat-Anhydrit III-Gemisch ($\text{HH} + \text{A III}$) oder Anhydrit III-Anhydrit II-Gemisch ($\text{A III} + \text{A II}$) auftreten | | XVII |

[Anlage_A] Prüfvorschrift gravimetrische bzw. nass-chemische Phasenanalyse

Tab. A-1: Prüfvorschrift der gravimetrischen bzw. nass-chemischen Phasenanalyse

| Phase | Probe- menge | <ul style="list-style-type: none"> Vorgehensweise Chemischer Hintergrund stöchiometrische Berechnung |
|--|-----------------|--|
| Kristall- wasser (KW) | ca. 5 g | <ul style="list-style-type: none"> im ausgeglühtem Keramiktiegel 3 h bei 350 °C im Muffelofen vollständiges Austreiben von Freier Feuchte und Kristallwasser durch vollständige Entwässerung von DH u. HH: $\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 0,5\text{H}_2\text{O}$ $KW = \left[\frac{(me - ml) - (ma - ml)}{(me - ml)} \times 100\% \right] - FF$ |
| Anhydrit III (A III) und Freie Feuchte (FF) | ca. 7 g | <ul style="list-style-type: none"> mit 95%iger Ethanolllösung durchfeuchten, bei 40 °C im Trockenschrank trocknen löslicher Anhydrit rehydratisiert mit Wasser im Spiritus zu HH $\text{CaSO}_4\text{III} + 0,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$ $FF = \left[\frac{me - ma}{me - ml} \times 100\% \right] \quad , \text{ falls } m_e < m_a$ $AIII = \left[\frac{(ma^* - me^*)}{(me^* - ml^*)} \times 15,11 \times 100\% \right] \quad , \text{ falls } m_e > m_a$ |
| Halbhydrat (HH) | ca. 7 g | <ul style="list-style-type: none"> mit destilliertem Wasser durchfeuchten, nach 60 min (bei Alpha-HH 360 min) Einwirkzeit bei 40 °C im Trockenschrank trocknen HH und AIII hydratisieren mit Wasser zu Dihydrat, der vorher bestimmte AIII-Gehalt wird vom Ergebnis abgezogen. $\text{CaSO}_4\text{III} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ $HH = \left[\left(\left(\frac{ma^{**} - me^{**}}{me^{**} - ml^{**}} \right) - 4 \times \left(\frac{ma^* - me^*}{me^* - ml^*} \right) \right) \times 5,37 \times 100\% \right] \quad , \text{ falls } m_e < m_a$ $HH = \left[\left(\left(\frac{ma^{**} - me^{**}}{me^{**} - ml^{**}} \right) + \left(\frac{me^* - ma^*}{me^* - ml^*} \right) \right) \times 5,37 \times 100\% \right] \quad , \text{ falls } m_e > m_a$ |
| Anhydrit IIs (A IIs) | ca. 7 g | <ul style="list-style-type: none"> mit destilliertem Wasser durchfeuchten, 72 h über Wasser im Exsikkator lagern, bei 40 °C im Trockenschrank trocknen A IIs, HH und A III hydratisieren mit Wasser zu Dihydrat, der vorher bestimmte A III- und HH-Gehalt wird vom Ergebnis abgezogen. $\text{CaSO}_4\text{IIs} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$ $AII,s = \left[\left(\left(\frac{ma - me}{me - ml} \right) - \left(\frac{ma^{**} - me^{**}}{me^{**} - ml^{**}} \right) \times 3,78 \times 100\% \right) \right]$ |

[Anlage_B] Wassergehalte

Tab. B-1: Unterscheidung des physikalisch gebundenen, überstöchiometrischen Wassers (ÜW) in schwach adsorptiv gebundenes (SW) und stärker adsorptiv gebundenes Wasser (AW) an 14 d bei 98 % gealterten Proben (Messreihe 1) und Vergleich mit der bei 40 °C ermittelten Freien Feuchte (FF)

| Bezeichnung | Wassergehalt [%] | | DTA+SW _{Exsikk.} | Trockenschrank (40 °C) |
|-------------|--|---|---------------------------|------------------------|
| | im Exsikkator über Silikagel getrocknet (22...24 °C) | Masseverlust der im Exsikk. getr. Proben DTA (50...55 °C) | | |
| | SW | AW | ÜW | FF |
| REA 110- 4 | 0,17 | 0,08 | 0,25 | 0,26 |
| REA 110-10 | 0,71 | 0,26 | 0,97 | 0,92 |
| REA 110-24 | 1,60 | 0,50 | 2,10 | 1,87 |
| REA 110-48 | 1,83 | 0,63 | 2,46 | 2,17 |
| REA 250- 2 | 1,82 | 0,43 | 2,25 | 2,18 |
| REA 250- 6 | 1,62 | 0,64 | 2,26 | 2,45 |
| REA 250-10 | 1,60 | 0,99 | 2,59 | 2,35 |
| REA 250-24 | 1,53 | 0,71 | 2,24 | 2,37 |
| REA 400- 2 | 0,94 | 0,68 | 1,62 | 1,84 |
| REA 400- 6 | 1,23 | 0,63 | 1,86 | 1,89 |
| REA 400-10 | 1,34 | 0,27 | 1,61 | 1,93 |
| REA 400-24 | 1,29 | 0,71 | 2,00 | 1,91 |

Tab. B-2: Unterscheidung des physikalisch gebundenen, überstöchiometrischen Wassers (physikal. Gebunden) in Freie Feuchte (FF) und stärker adsorptiv gebundenes Wasser (AW) (Messreihe 7)

| Bezeichnung | Wassergehalt [%] | | | | |
|--------------|-------------------------|------------------------|------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| | gesamt | Physikal. schwach geb. | Chem. Gebunden (Kristallwasser KW) | | Physikal. stärker geb. |
| | Glühverlust GV (350 °C) | FF (42 °C) | in HH (NCP) | in DH (XRD _{korrr})* | AW = GV-FF-KW |
| SK_110_5 | 11,47 | 0,00 | 3,17 | 8,24 | 0,06 |
| SK_110_5_3 | 12,45 | 1,14 | 3,33 | 6,37 | 1,60 |
| SK_110_5_14 | 14,62 | 0,79 | 2,25 | 11,36 | 0,22 |
| BK_110_5 | 13,50 | 0,00 | 2,93 | 10,69 | 0,00 |
| BK_110_5_3 | 14,39 | 0,96 | 2,97 | 10,51 | 0,00 |
| BK_110_5_14 | 16,20 | 0,69 | 2,05 | 13,00 | 0,46 |
| BK_120_5 | 9,38 | 0,00 | 4,85 | 3,55 | 0,98 |
| BK_120_5_3 | 9,49 | 1,37 | 5,10 | 3,41 | 0,00 |
| BK_120_5_14 | 12,31 | 1,25 | 4,01 | 6,93 | 0,13 |
| BK_110_10 | 3,55 | 0,00 | 3,31 | 0,00 | 0,24 |
| BK_110_10_3 | 8,07 | 1,97 | 5,84 | 0,01 | 0,24 |
| BK_110_10_14 | 10,25 | 1,62 | 5,04 | 3,32 | 0,28 |
| BK_250_5 | 0,00 | 0,00 | 0,09 | 0,01 | 0,00 |
| BK_250_5_3 | 6,18 | 1,15 | 5,24 | 0,10 | 0,00 |
| BK_250_5_14 | 8,26 | 1,72 | 4,93 | 1,20 | 0,41 |
| Alpha-HH | 5,98 | 0,00 | 6,09 | 0,36 | 0,00 |
| Alpha-HH_3 | 7,26 | 1,12 | 6,08 | 0,00 | 0,06 |

* da die Berechnung von AW gravimetrisch basiert ist, muss der in der XRD volumenbezogene DH-Anteil korrigiert werden, wobei die Verunreinigungen Berücksichtigung finden

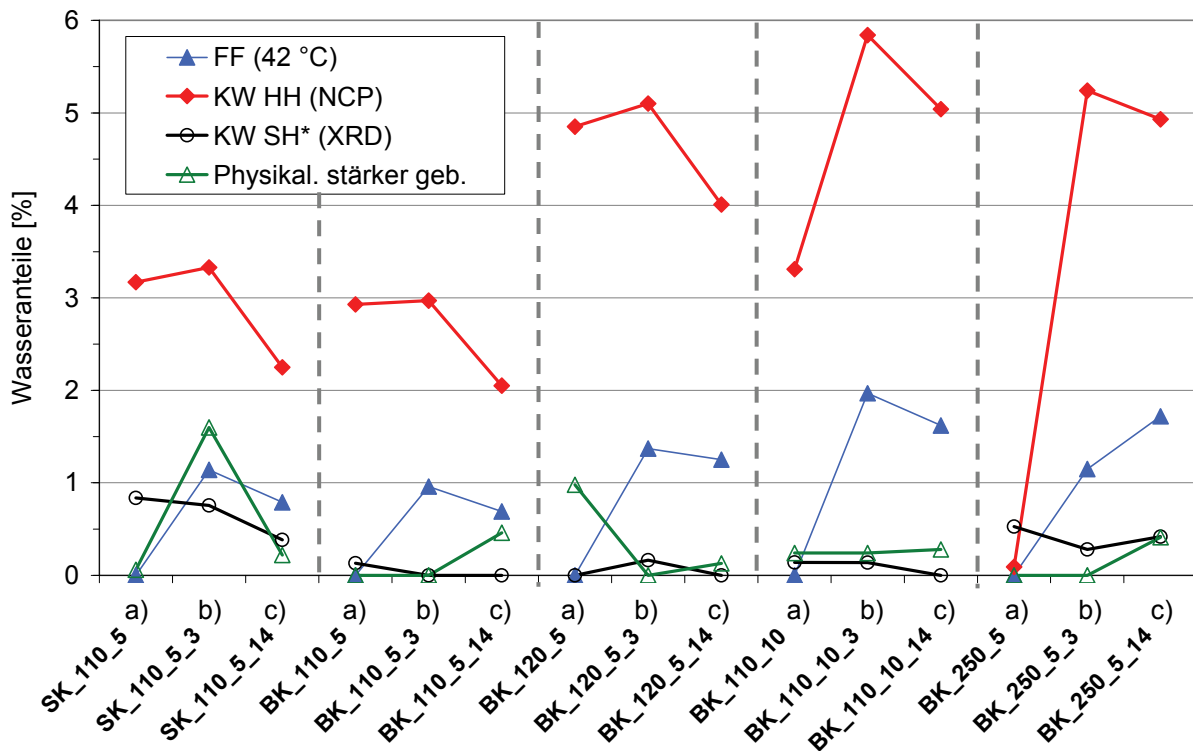


Abb. B-1: qualitativer Vergleich des Kristallwassergehaltes von Halbhydrat* (HH) und 0,58-Subhydrat** (SH) mit der Freien Feuchte (FF) und dem stärker adsorptiv gebundenem Wasser (physikalisch stärker gebunden, AW) bei zunehmender Alterung (a, b, c) anhand von Messreihe 7. Bezüglich stärker adsorptiv gebundenem Wasser und dem Kristallwasser von 0,58-Subhydrat ist keinerlei Korrelation erkennbar. Demzufolge ist der überstöchiometrische Wasseranteil nicht auf eine Subhydratbildung zurückzuführen. Zwischen Freier Feuchte und adsorptiv gebundenem Wasser ist ebenfalls kein Zusammenhang ersichtlich.

a) ungealtert

b) 3 d bei 98 % rel. LF gealtert

c) 7 d bei 98 % rel. LF gealtert

* mittels NCP ermittelter Halbhydratgehalt

** stöchiometrischer Kristallwassergehalt von 0,58-Subhydrat (0,0713 SH) mittels Rietveld-Programm „Autoquan“ berechnet (Strukturdatei von Subhydrat [BEZOU 1995] wird bei sonst unveränderten Parametern in die Berechnung einbezogen)

[Anlage_C] Phasenzusammensetzung und BET-Oberfläche der Messreihen 1-7 im Überblick

Verwendete Abkürzungen:

DH – Dihydrat

AIII- Anhydrit III

AI – Anhydrit II

GV – Glühverlust (bei 350 °C)

KW - Kristallwasser

HH – Halbhydrat

AIIIs – schwerlösliche Reaktionsstufe von Anhydrit II

Allu – unlösliche Reaktionsstufe von Anhydrit II

FF – Freie Feuchte (bei 40 °C)

Messreihe 1

Tab. C-1: Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der ungealterten Proben

| Bezeichnung | | Herstellung: Brenndauer [h] / Brenntemperatur [°C] | Phasenzusammensetzung [%] | | | | BET-Ober- fläche [m ² /g] |
|-------------|------------|--|---------------------------|----|------|-------------|---|
| | | | DH | HH | AIII | AIIIs/ Allu | |
| HH-reich | REA 110- 4 | 4h/110°C | 88 | 12 | 0 | 0/ 0 | 1,1 |
| | REA 110-10 | 10h/110°C | 62 | 38 | 0 | 0/ 0 | 2,8 |
| | REA 110-24 | 24h/110°C | 11 | 89 | 0 | 0/ 0 | 7,3 |
| | REA 110-48 | 48h/110°C | 0 | 78 | 18 | 4/ 0 | 8,7 |
| AIII-reich | REA 250- 2 | 2h/250°C | 5 | 52 | 41 | 2/ 0 | 9,6 |
| | REA 250- 6 | 6h/250°C | 0 | 11 | 74 | 15/ 0 | 10,8 |
| | REA 250-10 | 10h/250°C | 0 | 6 | 74 | 15/ 5 | 10,8 |
| | REA 250-24 | 24h/250°C | 0 | 4 | 75 | 15/ 6 | 10,7 |
| AI-reich | REA 400- 2 | 2h/400°C | 0 | 1 | 39 | 32/ 28 | 11,0 |
| | REA 400- 6 | 6h/400°C | 0 | 0 | 26 | 31/ 43 | 12,0 |
| | REA 400-10 | 10h/400°C | 0 | 0 | 24 | 29/ 47 | 12,3 |
| | REA 400-24 | 24h/400°C | 0 | 0 | 20 | 35/ 45 | 12,0 |

Tab. C-2: Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der 14 d bei 98 % gealterten Proben

| Bezeichnung | | Herstellung: Brenndauer [h] / Brenntemperatur [°C] | Phasenzusammensetzung [%] | | | | BET-Ober- fläche [m ² /g] |
|-------------|------------|--|---------------------------|----|------|-------------|---|
| | | | DH | HH | AIII | AIIIs/ Allu | |
| HH-reich | REA 110- 4 | 4h/110°C | 91 | 9 | 0 | 0/ 0 | 0,9 |
| | REA 110-10 | 10h/110°C | 65 | 35 | 0 | 0/ 0 | 1,4 |
| | REA 110-24 | 24h/110°C | 18 | 82 | 0 | 0/ 0 | 2,0 |
| | REA 110-48 | 48h/110°C | 12 | 85 | 0 | 3/ 0 | 2,2 |
| AIII-reich | REA 250- 2 | 2h/250°C | 16 | 82 | 0 | 2/ 0 | 2,1 |
| | REA 250- 6 | 6h/250°C | 4 | 80 | 0 | 11/ 5 | 3,4 |
| | REA 250-10 | 10h/250°C | 5 | 75 | 0 | 13/ 7 | 3,5 |
| | REA 250-24 | 24h/250°C | 6 | 73 | 0 | 14/ 7 | 3,5 |
| AI-reich | REA 400- 2 | 2h/400°C | 5 | 35 | 0 | 44/ 16 | 6,3 |
| | REA 400- 6 | 6h/400°C | 2 | 24 | 0 | 45/ 29 | 7,8 |
| | REA 400-10 | 10h/400°C | 2 | 22 | 0 | 34/ 42 | 8,8 |
| | REA 400-24 | 24h/400°C | 1 | 18 | 0 | 36/ 46 | 8,0 |

Messreihe 2

Tab. C-3: Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der Proben der Betaform (frisch gebrannt und individuell bei 98 % rel. LF gealtert)

| Nr. | Bezeichnung | Brenndauer [h]/ - temperatur [°C] _Alterungsdauer [d]/ rel. LF [%] | Phasenzusammensetzung [%] | | | | | | | BET- Ober- fläche [m ² /g] |
|-----|-----------------------------------|---|---------------------------|------|------|------|------|------|------------------|--|
| | | | GV | FF | DH* | HH | AIII | Alls | unisl. Rest** | |
| 1 | REA-Dihydrat 1 | - | 20,45 | 0,00 | 97,8 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,2 | 0,3 |
| 2 | β-Halbhydrat | 8 h/ 120 °C | 5,79 | 0,00 | 4,1 | 79,4 | 15,1 | 0,5 | 0,0 | 7,8 |
| 3 | β-Halbhydrat gealtert | 8 h/ 120 °C _ 9 d/ 98 % | 9,03 | 1,91 | 6,8 | 91,9 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,6 |
| 4 | β-Anhydrit III | 3 h/ 250 °C | 0,08 | 0,00 | 0,0 | 0,0 | 85,3 | 11,5 | 3,2 | 10,1 |
| 5 | Halbhydrat aus β- Anhydrit III | 3 h/ 250 °C _ 15 d/ 98 % | 6,94 | 1,38 | 1,8 | 83,5 | 0,0 | 11,1 | 2,3 | 2,8 |
| 6 | Anhydrit II A III-frei | 24 h/ 400 °C _ 4 d/ 98 % | 3,22 | 1,51 | 0,0 | 26,1 | 0,0 | 27,9 | 46,0 | 7,4 |

Tab. C-4: Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der Proben der Alphaform (frisch gebrannt bzw. ungealtert und individuell bei 98 % rel. LF gealtert)

| Nr. | Bezeichnung | Brenndauer [h]/ - temperatur [°C] _Alterungsdauer [d]/ rel. LF [%] | Phasenzusammensetzung [%] | | | | | | | BET- Ober- fläche [m ² /g] |
|-----|----------------------------------|---|---------------------------|------|------|------|------|------|------------------|--|
| | | | GV | FF | DH* | HH | AIII | Alls | unisl. Rest** | |
| 7 | REA-Dihydrat α | - | 20,09 | 0,00 | 96,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 4,0 | 0,7 |
| 8 | α-Halbhydrat | industriell | 6,26 | 0,05 | 0,5 | 98,4 | 0,0 | 1,1 | 0,0 | 1,0 |
| 9 | α-Anhydrit III | 8 h/ 130 °C | 0,04 | 0,00 | 0,0 | 6,6 | 79,1 | 9,9 | 4,5 | 1,3 |
| 10 | Halbhydrat aus α-Anhydrit III | 8 h/ 130 °C _ 14 d/ 98 % | 5,41 | 0,66 | 0,0 | 84,0 | 0,0 | 10,5 | 4,9 | 1,1 |
| 11 | β-Anhydrit III | 3 h/ 250 °C | 0,00 | 0,00 | 0,0 | 0,0 | 96,2 | 5,7 | 0,0 | 12,3 |
| 12 | Halbhydrat aus β-Anhydrit III | 3 h/ 250 °C _ 14 d/ 98 % | 7,85 | 2,48 | 0,2 | 85,7 | 0,0 | 6,9 | 4,9 | 2,6 |

* Dihydrat stöchiometrisch aus $KW_{DH} = (GV - FF) \cdot 0,0621 \cdot HH$ berechnet: $DH = KW_{DH} / 0,2092$

** Allu + Verunreinigungen (wie SiO₂, CaCO₃)

Messreihe 3

Tab. C-5: Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der ungealterten Proben

| Bezeichnung | Brenndauer [h]/ Brenntemperatur [°C] | Phasenzusammensetzung [%] | | | | | | | BET-Ober- fläche [m ² /g] |
|------------------|---|---------------------------|-----|------|------|-------|-------|-------|---|
| | | KW | FF | DH | HH | A III | A IIs | All u | |
| halbhydrathaltig | 8h/120°C | 13,0 | 0,1 | 42,7 | 57,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 2,3 |
| halbhydratreich | 16h/ 120°C | 5,8 | 0,2 | 4,4 | 86,6 | 8,2 | 0,8 | 0,0 | 6,3 |
| A III-haltig | 24h/ 120°C | 5,1 | 0,0 | 0,0 | 82,3 | 16,0 | 1,1 | 0,6 | 7,9 |
| A III-reich | 8h/ 250°C | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 79,2 | 17,6 | 3,2 | 11,7 |
| | 48h/250°C | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 76,7 | 17,3 | 6,0 | 12,1 |
| A II-reich | 2h/ 500°C | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 12,7 | 17,2 | 70,1 | 12,7 |
| | 8h/ 500°C | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 4,6 | 13,4 | 82,0 | 13,0 |
| | 24h/ 500°C | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 5,9 | 10,2 | 83,9 | 11,3 |

Tab. C-6.1: Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der gealterten Halbhydrat- und A III-reichen Proben

| | Brenn- dauer | rel. LF [%] bei Alterung | Phasenanteile [%] nach der Alterung | | | | | | | | | | | | | |
|--------|-----------------|-----------------------------|-------------------------------------|-----|------|------|-------|-------|--------|------------------------|-----|------|------|-------|-------|-------|
| | | | nach 3 Tagen Alterung (ohne XRD) | | | | | | | nach 14 Tagen Alterung | | | | | | |
| | | | KW | FF | DH* | HH | A III | A IIs | Rest** | KW | FF | DH | HH | A III | A IIs | A IIu |
| 120 °C | 8 h | 66 | 13,1 | 0,5 | 46,4 | 53,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 13,0 | 0,5 | 50,0 | 49,9 | 0,0 | 0,1 | 0,0 |
| | | 98 | 13,4 | 0,8 | 45,4 | 54,6 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 14,2 | 0,8 | 59,8 | 39,9 | 0,0 | 0,3 | 0,0 |
| | 16 h | 66 | 6,6 | 0,8 | 4,8 | 90,1 | 0,0 | 0,0 | 5,1 | 6,4 | 1,1 | 4,7 | 93,8 | 0,0 | 0,5 | 1,0 |
| | | 98 | 5,9 | 1,5 | 0,0 | 92,4 | 0,0 | 0,6 | 7,0 | 6,9 | 1,8 | 9,5 | 89,0 | 0,0 | 0,1 | 1,4 |
| | 24 h | 66 | 5,2 | 0,0 | 0,0 | 95,8 | 0,0 | 0,4 | 3,9 | 5,8 | 1,0 | 0,0 | 97,6 | 0,0 | 0,3 | 2,1 |
| | | 98 | 5,2 | 0,1 | 0,0 | 94,9 | 0,0 | 2,3 | 2,8 | 6,7 | 1,9 | 7,2 | 90,4 | 0,0 | 0,0 | 2,4 |
| 250 °C | 8 h | 66 | 4,9 | 0,0 | 0,0 | 71,7 | 13,4 | 13,4 | 1,5 | 4,4 | 0,0 | 0,0 | 71,2 | 7,5 | 12,2 | 9,1 |
| | | 98 | 4,1 | 0,0 | 0,0 | 80,0 | 1,8 | 13,3 | 1,6 | 4,9 | 1,6 | 0,0 | 79,8 | 0,0 | 12,1 | 8,1 |
| | 48 h | 66 | 2,4 | 0,0 | 0,0 | 45,8 | 33,1 | 19,8 | 1,4 | 3,1 | 0,0 | 0,0 | 50,5 | 26,5 | 17,3 | 5,7 |
| | | 98 | 4,3 | 0,3 | 0,0 | 80,0 | 0,0 | 16,6 | 3,4 | 4,2 | 0,3 | 0,0 | 77,3 | 0,0 | 18,2 | 4,5 |
| 500 °C | 2 h | 66 | 0,6 | 0,0 | 0,0 | 15,1 | 0,5 | 14,6 | 69,8 | 0,9 | 0,3 | 0,0 | 15,4 | 0,0 | 11,8 | 72,7 |
| | | 98 | 1,0 | 0,6 | 3,6 | 3,5 | 0,0 | 6,3 | 86,6 | 1,1 | 2,0 | 0,0 | 15,5 | 0,0 | 8,0 | 76,5 |
| | 8 h | 66 | 0,2 | 0,0 | 0,0 | 4,8 | 1,2 | 13,2 | 80,9 | 0,8 | 0,2 | 0,0 | 4,5 | 0,0 | 10,2 | 85,3 |
| | | 98 | 0,5 | 0,7 | 1,6 | 3,3 | 0,0 | 7,4 | 87,7 | 0,9 | 1,5 | 0,0 | 6,7 | 0,0 | 10,7 | 82,6 |
| | 24 h | 66 | 0,4 | 0,1 | 0,3 | 5,8 | 0,0 | 13,2 | 80,8 | 0,6 | 0,2 | 0,0 | 5,1 | 0,0 | 8,0 | 86,9 |
| | | 98 | 0,9 | 1,4 | 3,8 | 1,0 | 0,0 | 7,3 | 87,9 | 0,8 | 0,8 | 0,0 | 1,5 | 0,0 | 4,9 | 93,6 |

* Dihydrat stöchiometrisch aus $KW_{DH} = (GV - FF) \cdot 0,0621 \cdot HH$ berechnet: $DH = KW_{DH} / 0,2092$

** Allu + Verunreinigungen (wie SiO₂, CaCO₃)

Messreihe 5

Tab. C-7: Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der ungealterten Proben

| Nr. | Bezeichnung | Phasenzusammensetzung [%] | | | | BET-Ober- fläche [m ² /g] |
|-----|--|---------------------------|----|------|-----|---|
| | | DH | HH | AIII | AII | |
| 1 | Alphahalbhydrat | 0 | 98 | 0 | 2 | 1,2 |
| 4 | Industriestuckgips | 0 | 96 | 0 | 4 | 5,1 |
| 7 | Laborgipsbinder REA12h/ 120°C (REA(K)_12h/ 120°C) | 0 | 55 | 40 | 5 | 8,0 |
| 8 | Laborgipsbinder (REA(P)_12h/ 120°C) | 2 | 45 | 42 | 11 | 6,8 |
| 10 | „AII“- Laborgipsbinder REA(K)_8h/ 250°C | 0 | 38 | 17 | 45 | 4,2 |

Tab. C-8: Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der 3 und 14 d sowie 3 M bei 66 % rel. LF gealterten Proben im Vergleich zu den ungealterten Proben

| Alterung (66 % rel. LF) | ind. Alpha-HH | | | | ind. Stuckgips | | | | Laborbrand (REA(K)_12h/ 120°C) | | | |
|----------------------------|---------------|------|-------|------|----------------|------|------|------|-----------------------------------|------|------|------|
| | – | 3 d | 14 d | 3 M | – | 3 d | 14 d | 3 M | – | 3 d | 14 d | 3 M |
| GV | 5,70 | 6,25 | 6,83 | 7,13 | 6,08 | 7,22 | 7,78 | 8,54 | 3,63 | 6,68 | 7,80 | 7,78 |
| FF | 0,00 | 0,00 | 0,85 | 1,02 | 0,00 | 0,35 | 0,98 | 1,89 | 0,00 | 0,24 | 1,37 | 1,45 |
| HH | 98,4 | 98,8 | 100,0 | 97,3 | 96,2 | 96,5 | 96,2 | 95,8 | 54,6 | 95,1 | 94,8 | 94,4 |
| AIII | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 40,3 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| AII,s | 1,6 | 1,2 | 0,0 | 2,7 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 1,4 | 3,8 | 0,3 | 0,0 | 0,0 |
| AII (XRD) | 2,2 | 5,5 | 3,0 | 2,7 | 3,8 | 3,5 | 3,8 | 4,2 | 5,1 | 4,9 | 5,2 | 5,6 |
| DH (XRD) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |
| BET m ² /g | 1,2 | - | 0,8 | 1,0 | 5,1 | - | 4,0 | 2,8 | 8,0 | - | 3,5 | 3,2 |

Tab. C-9: Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der 3 und 14 d bei **98 % rel. LF** gealterten Proben im Vergleich zu den ungealterten Proben

| | ind. Alpha-HH | | | ind. Stuckgips | | | Laborbrand (REA(K)_12h/ 120°C) | | |
|----------------------------|---------------|------|------|----------------|------|------|-----------------------------------|------|------|
| Alterung (98 % rel. LF) | – | 3 d | 14 d | – | 3 d | 14 d | – | 3 d | 14 d |
| GV | 5,70 | 6,25 | 7,58 | 6,08 | 6,82 | 8,49 | 3,63 | 7,14 | 9,40 |
| FF | 0,00 | 0,02 | 1,20 | 0,00 | 1,05 | 1,87 | 0,00 | 0,74 | 2,07 |
| HH | 98,4 | 94,6 | 95,5 | 96,2 | 96,5 | 96,2 | 54,6 | 94,7 | 88,0 |
| AIII | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 40,3 | 0,0 | 0,0 |
| All,s | 1,6 | 1,5 | 1,7 | 0,0 | 0,0 | 1,4 | 3,8 | 0,3 | 1,1 |
| All (XRD) | 2,2 | 2,0 | 2,1 | 3,8 | 3,5 | 3,8 | 5,1 | 3,0 | 2,9 |
| DH (XRD) | 0,0 | 2,1 | 3,2 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 3,4 |
| BET m ² /g | 1,2 | - | 0,7 | 5,1 | - | 2,9 | 8,0 | - | 2,9 |

Messreihe 6**Tab. C-10:** Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der ungealterten Proben

| Nr. | Bezeichnung | Phasenzusammensetzung [%] | | | | | | | BET-Ober- fläche [m ² /g] |
|-----|-----------------|---------------------------|------|------|-----|---------|--------|----------|---|
| | | DH* | HH | AIII | All | Calcit* | Quarz* | Dolomit* | |
| 1 | NG1/ 125 KM/ 6h | 0,0 | 67,3 | 26,5 | 3,3 | 2,1 | 0,7 | 0,2 | 10,7 |
| 2 | NG1/ 300 MM/ 8h | 0,0 | 25,5 | 66,6 | 5,1 | 2,0 | 0,2 | 0,6 | 10,3 |
| 3 | NG2/ 90 KM/ 8h | 0,0 | 24,9 | 53,1 | 9,6 | 2,0 | 2,7 | 7,6 | 12,0 |
| 4 | BK-REA-DH/ 8h | 1,0 | 78,4 | 15,1 | 1,1 | 3,6 | 0,7 | 0,1 | 7,7 |
| 5 | SK-REA-DH/ 8h | 0,2 | 71,4 | 17,0 | 2,5 | 8,4 | 0,6 | 0,1 | 8,7 |

Tab. C-11: Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen der 3 d bei 98 % rel. LF gealterten Proben

| Nr. | Bezeichnung | Phasenzusammensetzung [%] | | | | | | BET-Ober- fläche [m ² /g] |
|-----|-----------------|---------------------------|-----|------|------|-----|--------|---|
| | | FF | DH* | HH | AIII | All | Rest** | |
| 1 | NG1/ 125 KM/ 6h | 1,8 | 0,2 | 92,3 | 0 | 2,1 | 3,6 | - |
| 2 | NG1/ 300 MM/ 8h | 1,4 | 0,1 | 92,1 | 0 | 2,1 | 4,3 | - |
| 3 | NG2/ 90 KM/ 8h | 1,0 | 0,0 | 78,9 | 0 | 1,7 | 18,4 | - |
| 4 | BK-REA-DH/ 8h | 1,6 | 2,3 | 92,1 | 0 | 1,9 | 2,1 | - |
| 5 | SK-REA-DH/ 8h | 1,5 | 0,2 | 89,0 | 0 | 1,9 | 7,4 | - |

Tab. C-12: Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der 7 d bei 98 % rel. LF gealterten Proben

| Nr. | Bezeichnung | Phasenzusammensetzung [%] | | | | | | BET-Ober- fläche [m ² /g] |
|-----|-----------------|---------------------------|------|------|------|-----|--------|---|
| | | FF | DH* | HH | AIII | All | Rest** | |
| 1 | NG1/ 125 KM/ 6h | 2,1 | 3,5 | 86,2 | 0 | 2,2 | 6,0 | 2,9 |
| 2 | NG1/ 300 MM/ 8h | 2,2 | 6,0 | 88,4 | 0 | 2,8 | 0,6 | 3,1 |
| 3 | NG2/ 90 KM/ 8h | 2,0 | 13,2 | 63,8 | 0 | 1,7 | 19,3 | 5,4 |
| 4 | BK-REA-DH/ 8h | 1,8 | 5,2 | 86,0 | 0 | 1,8 | 5,2 | 2,3 |
| 5 | SK-REA-DH/ 8h | 1,7 | 5,1 | 84,1 | 0 | 2,1 | 7,0 | 2,3 |

* mittels XRD (HH u. AIII nass-chemisch ermittelt)

** Rest: Summe Calcit+Quarz+Dolomit (mittels XRD) + stärker adsorbiertes Wasser

Messreihe 7**Tab. C-13:** Zusammensetzung der CaSO₄-Phasen und der BET-Oberfläche der ungealterten und 3 und 14 d bei 98 % rel. LF gealterten Proben

| Bezeichnung | Brenndauer [h]/ -temperatur [°C] | Phasenzusammensetzung [%] | | | | | | | | | | | | BET-Oberfläche [m²/g] | | |
|------------------|-------------------------------------|---------------------------|-----|------|-----|-----|------|------|-----|------|-----|-----|------|--------------------------|-----|------|
| | | DH | | | HH | | | AIII | | | AII | | | | | |
| | | - | 3 d | 14 d | - | 3 d | 14 d | - | 3 d | 14 d | - | 3 d | 14 d | - | 3 d | 14 d |
| REA_DH | - | 100 | - | - | 0 | - | - | 0 | - | - | 0 | - | - | 0,3 | - | - |
| Alpha-HH | - | 0 | 0 | 12 | 100 | 100 | 88 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,4 | 1,1 | 0,8 |
| halbhydrathaltig | SK_110_5 | 46 | 44 | 63 | 53 | 56 | 37 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,4 | 1,4 | 0,6 |
| | BK_110_5 | 52 | 54 | 66 | 48 | 46 | 34 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,0 | 1,3 | 1,1 |
| halbhydratreich | BK_120_5 | 18 | 17 | 34 | 78 | 83 | 66 | 3 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 6,5 | 2,1 | 1,5 |
| A III-reich | BK_110_10 | 0 | 1 | 18 | 54 | 94 | 78 | 42 | 0 | 0 | 4 | 5 | 4 | 8,5 | 2,2 | 1,7 |
| | BK_250_5 | 0 | 0 | 5 | 2 | 84 | 79 | 84 | 0 | 0 | 14 | 16 | 16 | 9,9 | 3,4 | 2,9 |

[Anlage_D] Mikrostrukturanalyse mittels Rietveld-Auswertung der Röntgendaten und Vergleich der Ergebnisse der beiden „Rietveld-Programme“ „Autoquan“ und „Topas“

Messreihe 1

Tab. D-1: Änderung der röntgenografisch erfassten kristallografischen Parameter Kristallitgröße (KG) und micro strain (MS) von **Halbhydrat** infolge Alterung

| Probe | Herstellung | Phasen der gealterten Proben DH/HH/AIII/AII [%] | Halbhydrat | | | |
|-----------|-------------|--|-------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| | | | vor der Alterung | | nach der Alterung 14d/98% | |
| | | | KG [nm] | MS [%] | KG [nm] | MS [%] |
| REA110/ 4 | 4h/110°C | 91/8/0/0 | 136 ± 69 | 0,11 ± 0,09 | 232 ± 339 | 0,21 ± 0,12 |
| REA110/10 | 10h/110°C | 65/35/0/0 | 187 ± 66 | 0,20 ± 0,04 | 264 ± 123 | 0,20 ± 0,04 |
| REA110/24 | 24h/110°C | 18/82/0/0 | 171 ± 28 | 0,21 ± 0,02 | 325 ± 99 | 0,20 ± 0,02 |
| REA110/48 | 48h/110°C | 12/85/0/0 | 214 ± 45 | 0,22 ± 0,02 | 284 ± 72 | 0,19 ± 0,02 |
| REA250/2 | 2h/250°C | 16/82/0/2 | 161 ± 27 | 0,22 ± 0,02 | 263 ± 66 | 0,21 ± 0,02 |
| REA250/6 | 6h/250°C | 4/80/0/16 | 65 ± 7 | 0,19 ± 0,04 | 100 ± 13 | 0,18 ± 0,03 |
| REA250/10 | 10h/250°C | 5/75/0/20 | 55 ± 6 | 0,20 ± 0,05 | 95 ± 12 | 0,19 ± 0,03 |
| REA250/24 | 24h/250°C | 6/73/0/21 | 54 ± 6 | 0,21 ± 0,05 | 85 ± 11 | 0,17 ± 0,04 |
| REA400/2 | 2h/400°C | 5/35/0/60 | 43 ± 14 | 0,30 ± 0,16 | 44 ± 17 | 0,19 ± 0,23 |
| REA400/6 | 6h/400°C | 2/24/0/74 | 17 ± 8 | 0,43 ± 0,54 | 47 ± 90 | - |
| REA400/10 | 10h/400°C | 2/22/0/76 | 17 ± 9 | 0,46 ± 0,63 | - | - |
| REA400/24 | 24h/400°C | 1/18/0/82 | - | 0,5 ± 0,57 | - | - |

Tab. D-2: Änderung der röntgenografisch erfassten kristallografischen Parameter Kristallitgröße (KG) und micro strain (MS) von **Anhydrit II** infolge Alterung

| Probe | Herstellung | Phasen der gealterten Proben DH/HH/AIII/AII [%] | Anhydrit II | | | |
|-----------|-------------|--|--------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| | | | vor der Alterung | | nach der Alterung 14d/98% | |
| | | | KG [nm] | MS [%] | KG [nm] | MS [%] |
| REA250/6 | 6h/250°C | 4/80/0/16 | 115 ± 72,0 | 0,53 ± 0,11 | 62 ± 17,7 | 0,35 ± 0,09 |
| REA250/10 | 10h/250°C | 5/75/0/20 | 53 ± 17,4 | 0,38 ± 0,12 | 76 ± 24,6 | 0,39 ± 0,08 |
| REA250/24 | 24h/250°C | 6/73/0/21 | 62 ± 17,4 | 0,36 ± 0,09 | 69 ± 18,9 | 0,37 ± 0,08 |
| REA400/2 | 2h/400°C | 5/35/0/60 | 64 ± 8,1 | 0,35 ± 0,04 | 64 ± 6,3 | 0,27 ± 0,03 |
| REA400/6 | 6h/400°C | 2/24/0/74 | 75 ± 12,6 | 0,39 ± 0,04 | 67 ± 6,0 | 0,27 ± 0,03 |
| REA400/10 | 10h/400°C | 2/22/0/76 | 86 ± 15,0 | 0,39 ± 0,04 | 65 ± 5,7 | 0,26 ± 0,03 |
| REA400/24 | 24h/400°C | 1/18/0/82 | 54 ± 5,1 | 0,30 ± 0,04 | 67 ± 5,7 | 0,27 ± 0,03 |

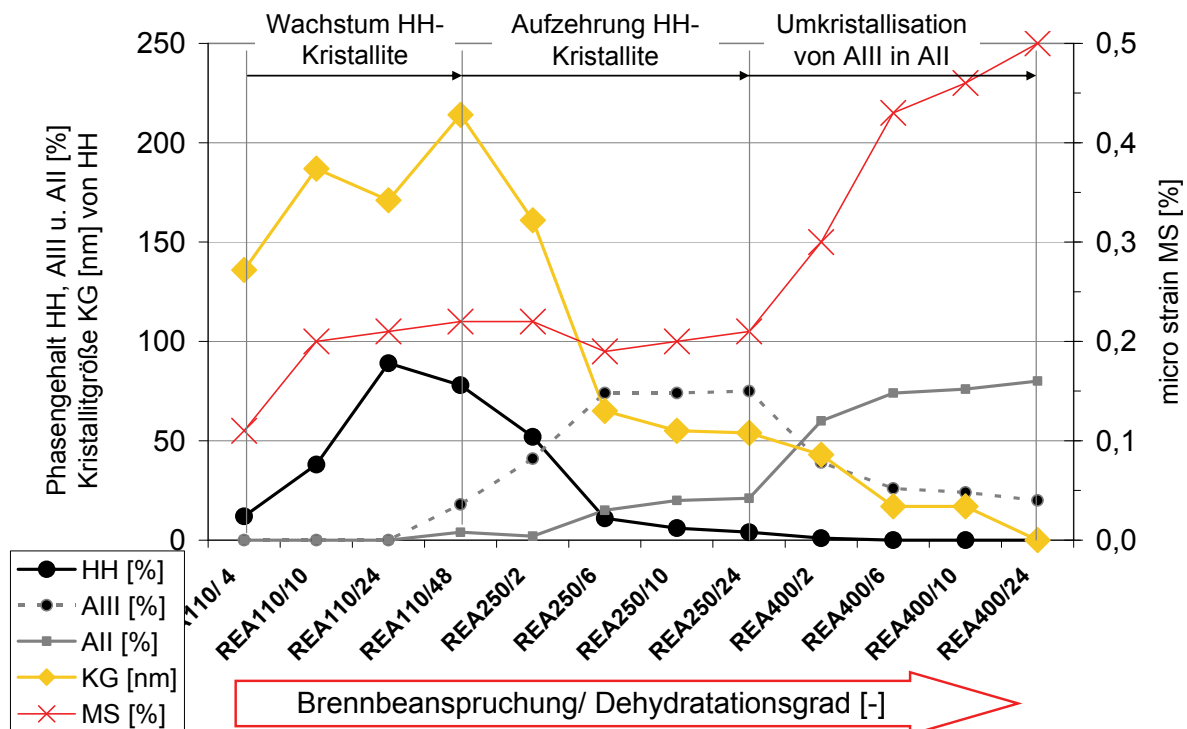
Messreihe 1 und 7

Abb. D-1: Die zunehmende Brennbeanspruchung der Messreihe 1 ist sowohl durch Steigerung der Brenndauer (4...10...24...48 h bzw. 2...6...10...24 h) als auch der Brenntemperatur (110...250...400 °C) gekennzeichnet. Anhand der Kristallitgrößenänderung sind zunächst die Entstehung und dann die Aufzehrung von Halbhydrat nachvollziehbar. Die Änderung der micro-strain-Werte ist in diesen Bereichen nicht signifikant. Erst die Umkristallisation von Anhydrit III in Anhydrit II führt zu einem starken Anstieg der micro-strain-Werte.

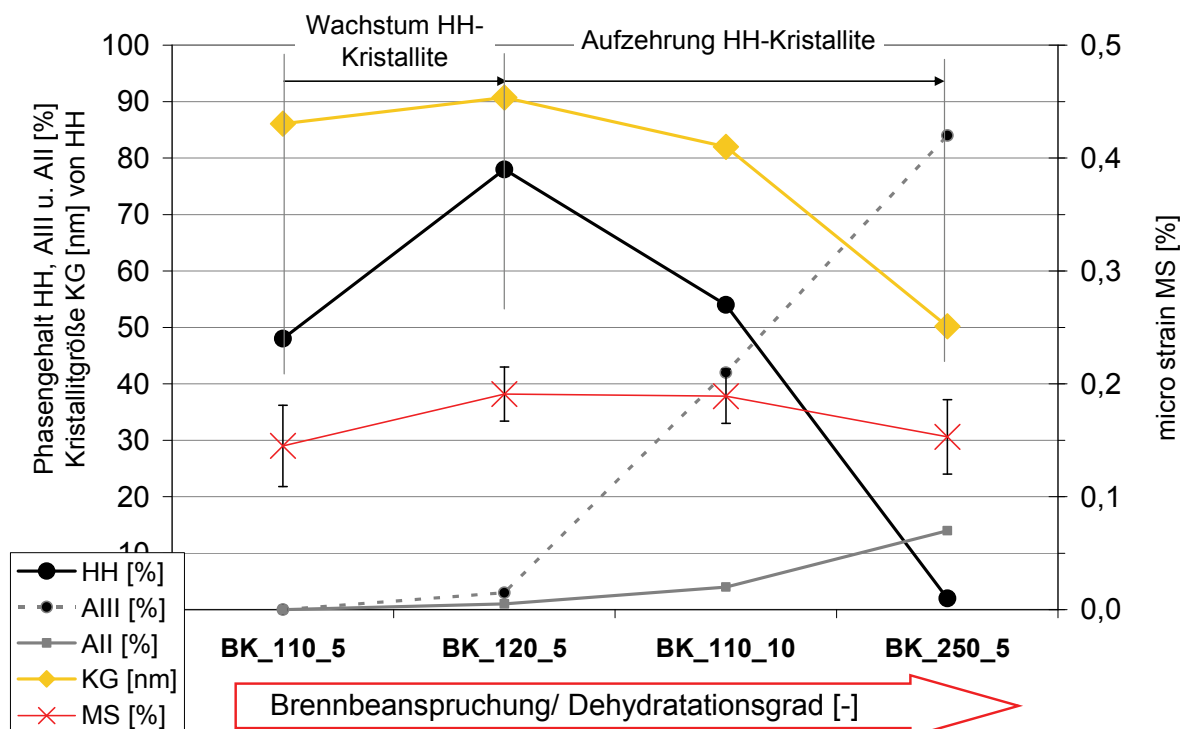


Abb. D-2: Anhand der Messreihe 7 ist ein direkter Zusammenhang zwischen der Entwicklung der Halbhydratphase mit zunehmender Brennbeanspruchung und Kristallitgröße sichtbar. Die micro-strain-Werte zeigen im Rahmen der Genauigkeit keine signifikante Beeinflussung

Tab. D-3: Vergleich der Rietveld-Auswertung mit „Autoquan“ unter Verwendung zwei verschiedener HH-Strukturdateien, wobei die „Ballirano-Datei“ etwa der bei „Topas“ verwendeten Datei entspricht

| Verwendetes „Rietveld-Programm“ | Verwendete Halbhydratstruktur | Probe | DH/HH/AlI [%] | Dihydrat | | Halbhydrat | | Anhydrit II | |
|---------------------------------|-------------------------------|-------------|---------------|------------|-------------|------------|-------------|-------------|-----------|
| | | | | KG | MS | KG | MS | KG | MS |
| „Topas“ | Ballirano | SK_110_5 | | 809±101 | 0,017±0,002 | 119±5 | 0,012±0,005 | - | - |
| | | SK_110_5_3 | | 392±33 | 0,033±0,003 | 132±6 | 0,008±0,004 | - | - |
| | | SK_110_5_14 | | 166±8 | 0,061±0,004 | 123±7 | 0,035±0,007 | - | - |
| „Autoquan“ | Ballirano | SK_110_5 | 44,4/54,9/0,8 | 273±45 | 0,05±0,021 | 88,2±8,1 | 0,051±0,051 | 89±150 | - |
| | | SK_110_5_3 | 43,5/55,9/0,7 | 199,5±27,6 | 0,034±0,03 | 99,2±11,1 | 0,055±0,051 | - | - |
| | | SK_110_5_14 | 60,5/39,2/0,2 | 105,7±8,4 | 0,056±0,03 | 100,7±12 | 0,061±0,051 | - | - |
| | Kleeberg | SK_110_5 | 43,6/55,8/0,7 | 271±48 | 0,046±0,025 | 86,1±10,2 | 0,145±0,036 | - | 0,43±0,57 |
| | | SK_110_5_3 | 42,4/57,2/0,4 | 195±28,8 | 0,027±0,039 | 97,5±13,3 | 0,129±0,036 | - | 0,04±0,54 |
| | | SK_110_5_14 | 60,2/39,6/0,3 | 102,1±8,4 | 0,045±0,036 | 96,1±12,9 | 0,133±0,039 | - | 0,05±0,69 |
| „Topas“ | Ballirano | BK_110_5 | | 520,9±52,3 | 0,009±0,003 | 107,2±6,1 | 0,017±0,012 | | |
| | | BK_110_5_3 | | 330,3±22,7 | 0,035±0,003 | 125,5±6,3 | 0,036±0,006 | | |
| | | BK_110_5_14 | | 235,8±15,1 | 0,014±0,004 | 124,1±7,3 | 0,003±0,025 | | |
| „Autoquan“ | Ballirano | BK_110_5 | 53,9/45,6/0,5 | 277±33 | 0,026±0,019 | 93,6±7,5 | 0,029±0,06 | 60,63 | - |
| | | BK_110_5_3 | 52,3/47,4/0,3 | 205,3±18,6 | 0,035±0,018 | 103,4±8,7 | 0,049±0,039 | - | - |
| | | BK_110_5_14 | 63,4/36,2/0,4 | 141,8±10,5 | 0,024±0,03 | 107,4±10,5 | 0,017±0,093 | - | - |
| | Kleeberg | BK_110_5 | 53,4/46,2/0,4 | 271±36 | 0,023±0,023 | 103,1±13,8 | 0,176±0,033 | - | - |
| | | BK_110_5_3 | 51,8/48,0/0,3 | 200,2±20,1 | 0,03±0,023 | 111,2±13,2 | 0,158±0,027 | - | - |
| | | BK_110_5_14 | 63,1/36,5/0,4 | 139,1±11,1 | 0,018±0,039 | 115,7±18 | 0,15±0,033 | 91±603 | 0,12±2,01 |

| „Rietveld- Programm“ | Halbhydrat struktur | Probe | DH/HH/All [%] | Dihydrat | | Halbhydrat | | Anhydrit II | |
|-------------------------|------------------------|--------------|---------------|------------|-------------|------------|-------------|-------------|-------------|
| | | | | KG | MS | KG | MS | KG | MS |
| „Topas“ | Ballirano | BK_120_5 | | - | 0,060±0,006 | 100,5±3,5 | 0,046±0,005 | - | - |
| | | BK_120_5_3 | | 653±180,1 | 0,037±0,007 | 121,1±4,1 | 0,026±0,005 | - | - |
| | | BK_120_5_14 | | 156,5±10,9 | 0,051±0,006 | 120,8±4,5 | 0,039±0,005 | - | - |
| „Autoquan“ | Ballirano | BK_120_5 | 20,9/78,6/0,6 | 346±84 | 0,086±0,022 | 84,4±4,8 | 0,072±0,026 | 60,63 | 0,18±0,78 |
| | | BK_120_5_3 | 14,8/84,5/0,7 | 306±48 | - | 103,6±6,3 | 0,043±0,029 | 72±240 | 0,1±1,2 |
| | | BK_120_5_14 | 31,7/67,8/0,5 | 115,5±10,5 | 0,051±0,036 | 100,3±6,9 | 0,05±0,033 | - | 0,06±1,14 |
| | Kleeberg | BK_120_5 | 20,4/79,2/0,4 | 305±90 | 0,076±0,033 | 90,7±8,4 | 0,191±0,024 | 158±651 | - |
| | | BK_120_5_3 | 14,2/85,0/0,8 | 342±111 | 0,031±0,045 | 116,4±12,9 | 0,172±0,021 | 62±120 | - |
| | | BK_120_5_14 | 31,4/68,2/0,5 | 108,2±11,4 | 0,039±0,051 | 110,7±12,3 | 0,169±0,023 | | |
| „Topas“ | Ballirano | BK_110_10 | | - | - | 90±2,4 | 0,005±0,011 | - | - |
| | | BK_110_10_3 | | - | - | 116,3±3,2 | 0,002±0,013 | - | - |
| | | BK_110_10_14 | | 189±32 | 0,122±0,013 | 125,9±4,2 | 0,033±0,004 | - | - |
| „Autoquan“ | Ballirano | BK_110_10 | 0,1/99,0/0,9 | - | - | 76,8±3,3 | 0,049±0,029 | 60,63 | 0,2±0,54 |
| | | BK_110_10_3 | 0,2/98,9/ | - | - | 101,1±4,5 | 0,016±0,042 | 60,63 | 0,25±0,48 |
| | | BK_110_10_14 | 15,4/83,8/0,7 | 106,8±16,5 | 0,186±0,042 | 103,8±5,4 | 0,044±0,024 | 63±177 | 0,14±1,05 |
| | Kleeberg | BK_110_10 | 0/98,48/1,52 | | | 82±7,2 | 0,189±0,024 | 60,63 | 0,28±0,45 |
| | | BK_110_10_3 | 0,1/98,9/1,1 | - | - | 102,6±9,6 | 0,136±0,022 | 151±696 | 0,08±0,75 |
| | | BK_110_10_14 | 15,0/84,4/0,7 | 92,9±19,2 | 0,182±0,069 | 112,5±10,8 | 0,158±0,02 | - | 0,1±0,57 |
| „Topas“ | Ballirano | BK_250_5 | | - | - | 58,8±1,8 | 0,038±0,01 | 48,9±13,2 | 0,193±0,152 |
| | | BK_250_5_3 | | - | - | 72±2,2 | 0,021±0,011 | 90±25,5 | 0,187±0,023 |
| | | BK_250_5_14 | | 179,8±65,8 | 0,12±0,035 | 84,8±2,7 | 0,000±0,025 | 78,1±18,1 | 0,154±0,029 |
| „Autoquan“ | Ballirano | BK_250_5 | 0/84,7/15,3 | - | - | 51,25±2,85 | 0,139±0,036 | 60,63 | 0,571±0,054 |
| | | BK_250_5_3 | 0/81,6/18,4 | - | - | 62,1±3 | 0,09±0,033 | 60,63 | 0,521±0,039 |
| | | BK_250_5_14 | 5,2/76,8/18,0 | 127±57 | 0,192±0,114 | 74,1±3,6 | 0,048±0,036 | 60,63 | 0,49±0,039 |
| | Kleeberg | BK_250_5 | 0/84,6/15,4 | - | - | 50,2±3 | 0,153±0,033 | 60,63 | 0,596±0,06 |
| | | BK_250_5_3 | 0/82,11/17,9 | - | - | 61,2±3,6 | 0,126±0,028 | 60,63 | 0,524±0,045 |
| | | BK_250_5_14 | 4,8/77,4/17,8 | 123±75 | 0,25±0,147 | 77,4±5,4 | 0,128±0,024 | 60,63 | 0,509±0,045 |

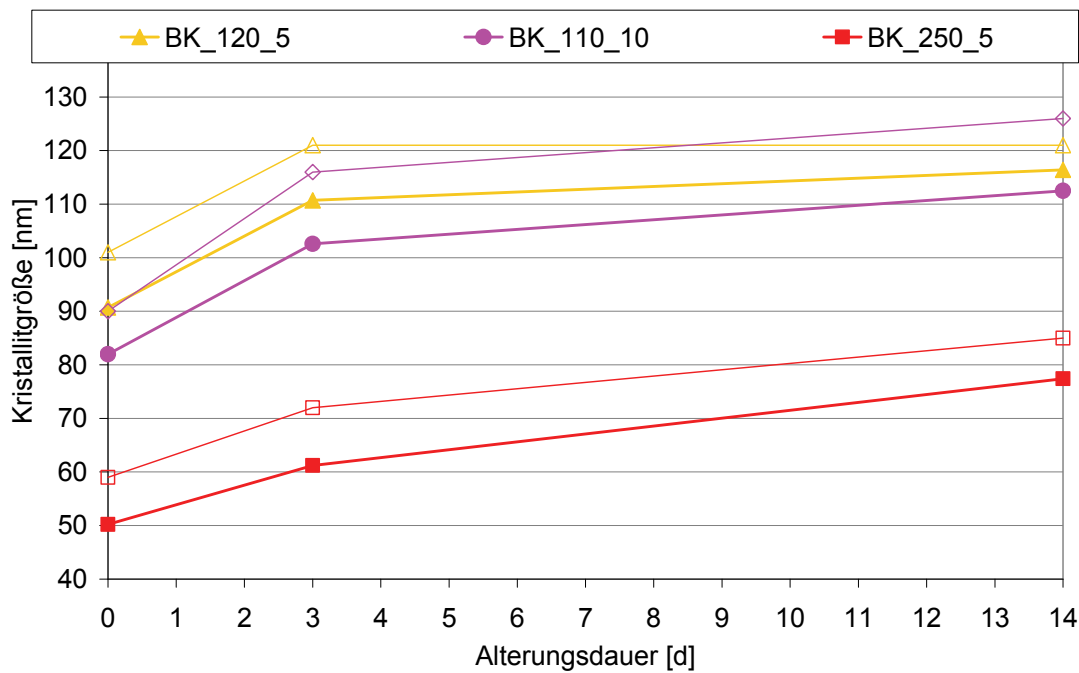


Abb. D-3: Vergleich der Kristallitgrößen von Halbhydrat* der halbhydratreichen Proben aus Messreihe 7, die mit „Topas“ (Markierung leer) und mit „Autoquan“ (Markierung gefüllt) erhalten werden unter Verwendung einer anderen HH-Struktur [KLEEBERG] in „Autoquan“

[DH/HH/AII %]: BK120_5: 20,9/78,6*/0,6 % BK110_10: 0,1/99,0*/0,9 % BK250_5: 0/84,7*/15,3 %

* mit Rietveld ermittelter Gesamtgehalt an Halbhydrat, der sich summarisch aus vorhandenem Betahalbhydrat und bei der Probenpräparation mit Luftfeuchtigkeit umgewandeltem Anhydrit III ergibt

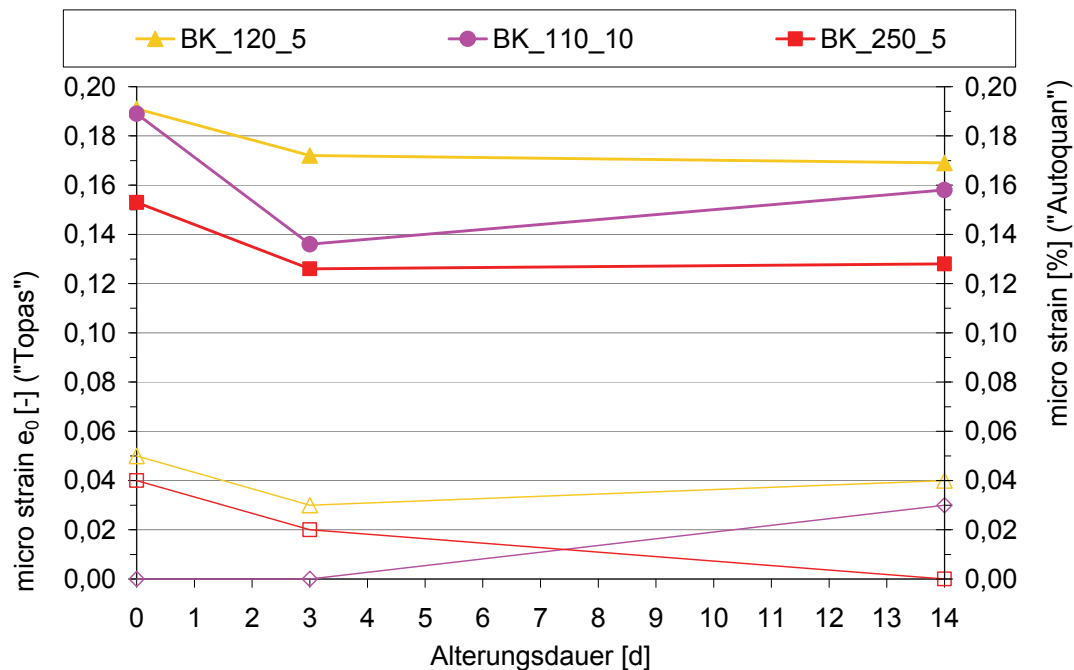


Abb. D-4: Vergleich der micro-strain-Werte von Halbhydrat* der halbhydratreichen Proben, die mit „Topas“ (Markierung leer) und mit „Autoquan“ (Markierung gefüllt) erhalten werden unter Verwendung einer anderen HH-Struktur [KLEEBERG] in „Autoquan“

[DH/HH/AII %]: BK120_5: 20,9/78,6*/0,6 % BK110_10: 0,1/99,0*/0,9 % BK250_5: 0/84,7*/15,3 %

* mit Rietveld ermittelter Gesamtgehalt an Halbhydrat, der sich summarisch aus vorhandenem Betahalbhydrat und bei der Probenpräparation mit Luftfeuchtigkeit umgewandeltem Anhydrit III ergibt

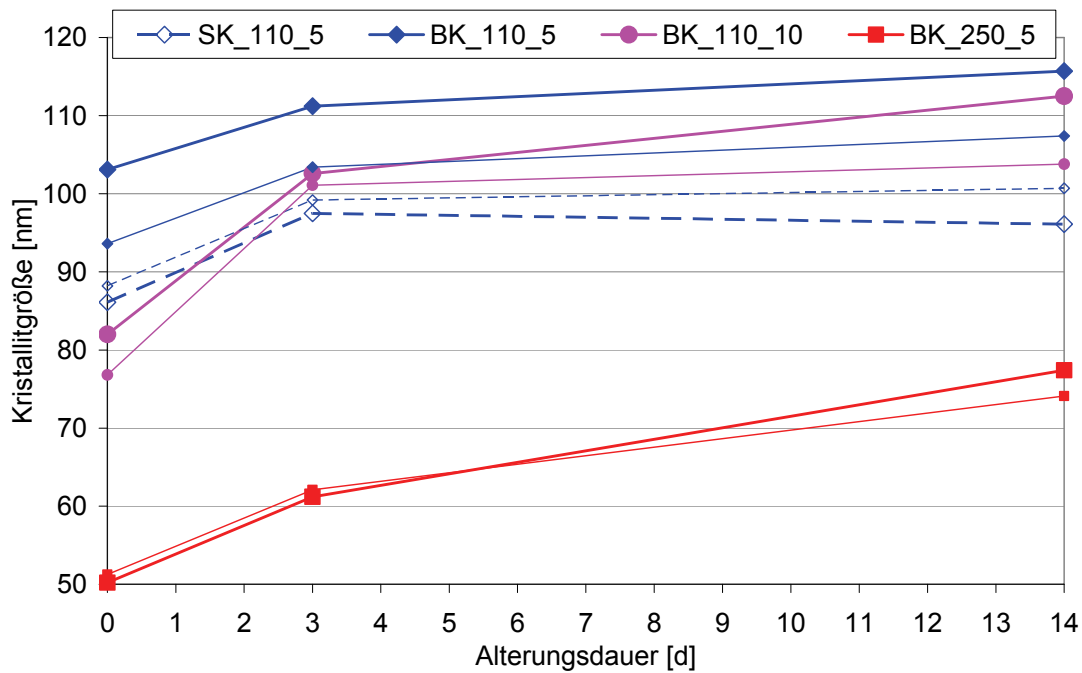


Abb. D-5: Vergleich der Kristallitgrößen halbhydrathaltiger Proben aus Messreihe 7, die mit „Autoquan“ erhalten werden unter Verwendung verschiedener HH-Strukturen (BALLIRANO: kleine Marker, KLEEGERG: große Marker)

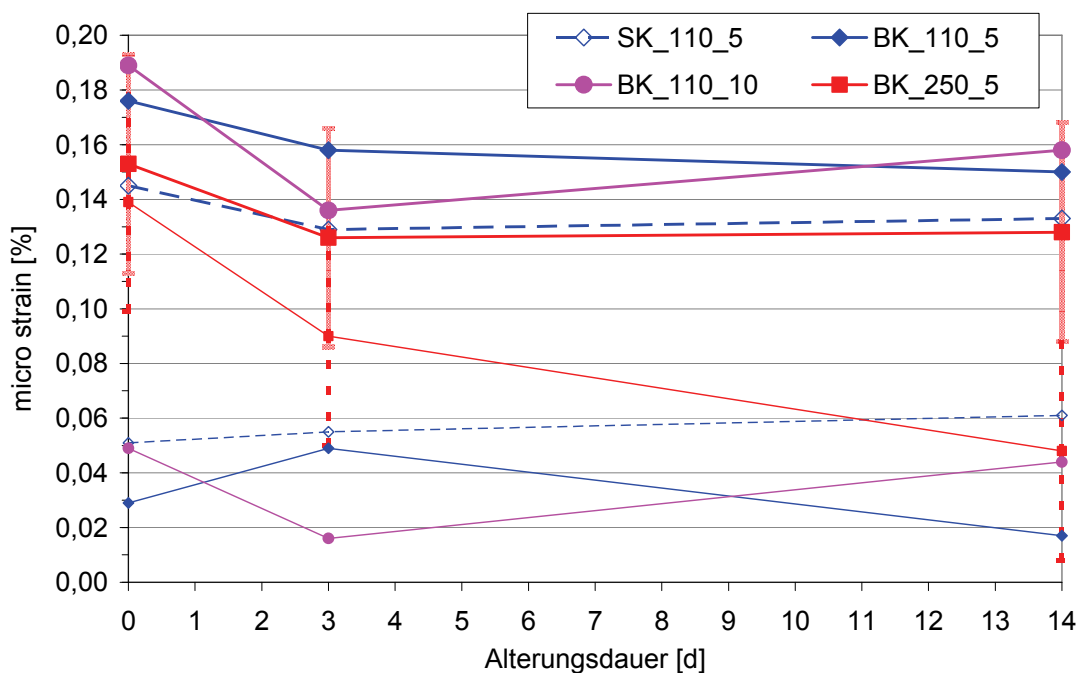


Abb. D-6: Vergleich der micro-strain-Werte halbhydrathaltiger Proben aus Messreihe 7, die mit „Autoquan“ erhalten werden unter Verwendung verschiedener HH-Strukturen (BALLIRANO: kleine Marker, KLEEGERG: große Marker). Beispielhaft an Probe 250 gezeigte Fehlerwerte verdeutlichen, dass die mit „KLEEGERG“ erhaltenen Werte tendenziell etwas größer als die mit „BALLIRANO“ erhaltenen Werte sind. Die Tendenzen beider Anwendungen sind vergleichbar, obgleich im Rahmen der Genauigkeit nicht signifikant.

[Anlage_E] Spezifische Wärmemengen der Calciumsulfatphasen Halbhydrat und Anhydrit III

Tab. E-1: Phasenwärmen von **Halbhydrat** unterschiedlicher Transformation (frisch gebranntes Betahalbhydrat: HH_{DH} , gealtertes HH_{DH} : HH_{alt} und Halbhydrat aus Anhydrit III: HH_{AIII})

| Art des Halbhydrates (Transformation) | Beispiele | | | | Wärmemenge Q [J/g] | |
|--|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| | Messreihe | Brennregime [h/°C] | Alterungsdauer [d] | DH/HH/AIII/AII [%] | $Q_{max}(t)$ [J/g] | Phasenwärme von Halbhydrat Q_{HH} [J/g] |
| HH_{DH} | 1 | 4/110 | - | 88/12/0/0/0 | 15,8 | 132 |
| | 1 | 10/110 | - | 62/38/0/0/0 | 49,0 | 129 |
| | 1 | 24/110 | - | 11/89/0/0/0 | 114,4 | 128 |
| | 1 | 48/110 | - | 0/78/18/4/0 | 115,0 | 120** |
| | 7 | 5/110 | - | 52/48/0/0/0 | 60,0 | 125 |
| | 7 | 5/120 | - | 18/78/3/1/0 | 89,8 | 111** |
| HH_{alt} | 1 | 10/110 | 14 | 65/35/0/0/0 | 32,2 | 92 |
| | 1 | 24/110 | 14 | 18/82/0/0/0 | 83,5 | 102 |
| | 1 | 48/110 | 14 | 12/85/0/3/0 | 93,0 | 105 |
| | 7 | 5/110 | 3 | 54/46/0/0/0 | 47,0 | 102 |
| | | | 14 | 66/34/0/0/0 | 29,6 | 87 |
| | 7 | 5/120 | 3 | 17/83/0/0/0 | 85,5 | 103 |
| | | | 14 | 34/66/0/0/0 | 64,0 | 97 |
| HH_{AIII} | 1 | 2/250 | 14 | 16/82/0/2/0 | 88,8 | 105 |
| | 2 | 16/120 | 9 | 7/92/0/1/0 | 83,0 | 89 |
| | 7 | 10/110 | 3 | 1/94/0/0/5 | 100,8 | 107 |
| | | | 14 | 18/78/0/0/4 | 84,5 | 108 |
| | 7 | 5/250 | 3 | 0/84/0/10/6 | 102,8 | 108 |
| | | | 14 | 5/79/0/9/7 | 94,3 | 105 |
| | 2 | 3/250 | 14 | 0/86/0/7/7 | 86,4 | 90 |
| | 2 | 3/250 | 15 | 2/83/0/11/4 | 74,6 | 76 |
| | 2 | 48/250 | 3 | 0/74/0/18/8 | 67,5 | 61 |

* Annahme: $Q_{AII} = 124$ J/g [HENNING]

** Probe enthält 18 % A III, Q_{HH} bei ungünstigster Annahme von $Q_{AIII} = Q_{HH}$ und $A_{II} = 0$

Tab. E-2: Phasenwärmen von **Anhydrit III** innerhalb von Multiphasengemischen, welche als Halbhydrat-Anhydrit III-Gemisch ($HH + A III$) oder Anhydrit III-Anhydrit II-Gemisch ($A III + A II$) auftreten

| Gemisch der Hauptphasen | Beispiele | | | Wärmemenge Q [J/g] | |
|-------------------------|-----------|--------------------|--------------------|--------------------|---|
| | Messreihe | Brennregime [h/°C] | DH/HH/AIII/AII [%] | $Q_{max}(t^{**})$ | Phasenwärme von Anhydrit III Q_{AIII} [J/g] |
| $HH + A III$ | 1 | 2/250 | 5/52/41/2 | 137,0 | 165 |
| | 7 | 10/110 | 0/54/42/4 | 147,0 | 179 |
| | 2 | 16/120 | 2/15/79/4 | 146,0 | 160 |
| $A III + A II$ | 1 | 6/250 | 0/11/74/15 | 158,0 | 194 |
| | 1 | 10/250 | 0/6/74/20 | 154,5 | 198 |
| | 1 | 24/250 | 0/4/75/21 | 146,6 | 188 |
| | HV | 3/250 | 0/0/95/5 | 172,8 | 182 |
| | 2 | 3/250 | 0/0/85/15 | 144,5 | 170 |
| | 2*** | 3/250 | 0/0/85/15 | 149,6 | 176 |
| | 7 | 5/250 | 0/2/84/14 | 163,0 | 191 |

* Annahme: $Q_{HH} = 133$ J/g [HENNING]

** $Q_{max}(t)$ mit t^{**} = Zeitpunkt vollständiger Hydratation von A III und HH und vor Einsetzen der Hydratation von A II
→ $Q_{AII} = 0$ J/g

*** Fremduntersuchung

HV – Handversuch